

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 124, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

С. Н. Бернштейн. О некоторых априорных оценках в обобщенной задаче Дирихле	735
Ю. А. Брудный. Приближение целыми функциями на внешности отрезка и полуоси	739
Р. Б. Зархина. О двумерной проблеме моментов	743
В. К. Захаров. Первая краевая задача для уравнений эллиптического типа второго и четвертого порядков, вырождающихся или имеющих особенности в конечном числе внутренних точек области	747
Г. Кангро и С. Барон. Множители суммируемости для двойных рядов, суммируемых методом Чезаро	751
А. Н. Колмогоров. Об энтропии на единицу времени как метрическом инварианте автоморфизмов	754
А. И. Перов. О принципе неподвижной точки с двухсторонними оценками	756
И. И. Пятецкий-Шапиро. Дискретные подгруппы группы аналитических автоморфизмов полицилиндра и автоморфные формы	760
М. А. Рутман. О порядке экспоненциального роста решений некоторых систем линейных дифференциальных уравнений с частными производными	764
Я. Синай. О понятии энтропии динамической системы	768
Г. Д. Суворов. Соответствие границ при топологических отображениях плоских областей с переменными границами	772
Л. П. Татарченко. Спектр Берлинга и связанные с ним аппроксимационные теоремы	775
А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. Об одной наилучшей однородной разностной схеме	779
Е. А. Щегольков. Об униформизации и расщеплении некоторых множеств	783

АСТРОНОМИЯ

С. О. Обашев. Выброс в эмиссии $H\alpha$	786
--	-----

ФИЗИКА

Л. Н. Гусева и А. А. Бабарэко. Анизотропия расширения рентгеновских дифракционных максимумов твердых растворов меди после деформации	789
Ю. Н. Диестровский и Д. П. Костомаров. Излучение модулированного пучка заряженных частиц при пролете через круглое отверстие в плоском экране	792

Е. Пуцейко. Фотоэлектрическая чувствительность хлорофилла и его аналогов в различных состояниях	796
А. В. Степанов. О силах связи в кристаллах элементов V и VI групп периодической системы элементов Менделеева	800

ГЕОФИЗИКА

П. Н. Бойко, Г. Ш. Лившиц и Т. П. Торопова. Фотоэлектрические измерения индикатрис рассеяния в приземном слое атмосферы	803
---	-----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. Казанцев. К-край поглощения железа в α -и σ -фазах системы сплавов Fe — Cr	806
Л. С. Палатник и Ю. Ф. Комник. К вопросу о механизме конденсации металлов в вакууме	808

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

Я. З. Цыпкин. Об устранении влияния запаздывания на динамику нелинейных импульсных автоматических систем	812
А. Д. Гельман и М. П. Мефодьева. О комплексообразовании Nr^{4+} и NrO_2^{+} , с трилоном Б в водных растворах	815

ХИМИЯ

В. А. Кухтин и К. М. Орехова. Присоединение полных эфиров фосфористой кислоты к <i>n</i> -бензохинону	819
В. А. Масленникова, Ф. С. Христулас и Н. К. Абубакиров. Строение эризимозида — стероидного диглюкозида из растений рода <i>Erisium</i>	822
А. П. Мещеряков и Е. И. Эрзютова. Синтез 2, 4, 4-триметил-3-третичнобутилпентена-2 (3-формы тризобутилена Бутлерова)	826
Н. С. Николаев и А. А. Опаловский. Дифтороксимолибденовая кислота (синтез и свойства)	830
С. С. Новиков, Т. И. Годовикова и В. А. Тартаковский. Синтез ртутьорганических нитросоединений	834
А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян и С. И. Крохмалев. Фторкремнийорганические соединения. Изучение реакции присоединения алкилхлоркремнийгидридов к 1,1,2,2-тетрафторэтилаллиловому эфиру	838
Н. И. Попова и Е. Е. Вермель. Об изменении химического состава и активности медных катализаторов в процессе окисления пропилена в акролеин	842
Викт. И. Спицын и А. Ф. Кузина. Исследование весовых количеств технеция	846
Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф. О связи между кислой природой трехзамещенного фосфата кальция и его каталитической активностью в реакциях гидролиза	849

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. Алейников и А. М. Макарова. Образование и свойства металлических мыл в разбавленных водных растворах	852
Г. Л. Видович, Д. И. Лейкис и Б. Н. Кабанов. Анодная пассивация серебра в растворах щелочи	855
О. В. Исаев и М. Я. Кушнерев. Изучение фазового состава медного катализатора окисления пропилена в акролеин	858
А. И. Китайгородский. Газокристаллическое состояние вещества в полимерах	861
Е. И. Котов и А. Н. Теренин. Исследование ультрафиолетовых и видимых спектров поглощения ароматических аминов, адсорбированных на специфических центрах алюмосиликатных катализаторов	865
В. Г. Левич. К теории неравновесного двойного слоя	869
В. Н. Никитин, Г. В. Ракова и Н. В. Михайлова. Об инфракрасных спектрах поглощения этиллития, растворенного в бензоле, гексане и диэтиловом эфире	873
Е. Е. Сегалова, З. Д. Туловская, Е. А. Амелина и П. А. Ребиндер. О причинах снижения прочности кристаллизационной структуры монокальциевого алюмината, образующейся при повышенной температуре	876
Д. В. Сокольский и Г. Д. Закумбаева. Влияние галлоидов щелочных металлов на механизм каталитического гидрирования циклогексена	880
В. Ф. Цепалов и В. Я. Шляпинтох. Определение элементарных констант реакции окисления этилбензола методом прерывистого освещения	883

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. С. Модель. Рентгенографическое исследование окислов титана в титановых шлаках	887
--	-----

ГЕОЛОГИЯ

К. Г. Войновский-Кригер. К вопросу о тектоническом сближении фаций . . .	Стр. 890
К. А. Кабанов. Признаки опреснения готеривского моря в Ульяновском Поволжье . . .	893
Г. А. Казенкина. Ломонит в конгломератах березовской свиты Тугнуйской впадины (Западное Забайкалье) . . .	896
Д. В. Наливкин. Возраст соленосных толщ Русской платформы . . .	898

МИНЕРАЛОГИЯ

И. А. Шамрай и В. И. Радушев. Глауконит из меловых отложений р. Белой на Северном Кавказе . . .	900
---	-----

ПЕТРОГРАФИЯ

Л. С. Алексеев. О минеральных примесях в ископаемых углях . . .	903
А. И. Гинзбург. Сульфидные конкреционные образования в угольных пластах Ангресского месторождения . . .	907
Н. В. Логвиненко, Г. В. Карпова, К. Г. Шандыба и Д. П. Шапошников. К минерало-петрографической характеристике таврической формации Крыма . . .	911
А. А. Маракушев. Гипогенные бораты в кембрийских доломитах Алданского щита . . .	915

ГЕОХИМИЯ

Е. Ф. Станкевич. О подземных водах хлор-кальциевого типа с повышенным содержанием CaSO_4 в Урало-Волжской области . . .	919
--	-----

ГЕНЕТИКА

М. Л. Бельговский, Э. А. Абелева и Н. А. Потехина. Характер зависимости частоты леталей, возникающих на разных стадиях сперматогенеза, от дозы рентгеновских лучей . . .	922
--	-----

МИКРОБИОЛОГИЯ

А. А. Имшенецкий, Л. И. Солнцева и Н. Ф. Куранова. Экспериментальное получение активных вариантов <i>Aspergillus niger</i> , образующих лимонную кислоту . . .	925
--	-----

БИОФИЗИКА

И. М. Васильев, О. И. Парфенова и Н. Д. Рыбалка. Влияние рентгеновского облучения на содержание азотистых веществ в растениях пшеницы . . .	928
Е. Н. Копылова. Влияние хронического гамма-облучения на кровь мышей . . .	930

БИОХИМИЯ

Л. П. Гаврилова, А. С. Спири и А. Н. Белозерский. Спектрофотометрическое изучение влияния рН и ионной силы на стабильность высокополимерной Рибонуклеиновой кислоты в растворе . . .	933
Л. А. Зильбер, Г. И. Абелев, З. А. Авенирова, Н. В. Энгельгардт и З. Л. Байдакова. О различиях антигенной структуры цитоплазматических гранул печени и гепатомы мышей . . .	937

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Б. А. Рубин и В. Ф. Германова. О синтезе пигментов в корнях . . .	940
С. Е. Шпиленя. Влияние внекорневого питания на содержание алкалоидов и хлорофилла в листьях дурмана . . .	944

ЗООЛОГИЯ

Ю. И. Никаноров. О популяционной плодовитости европейской ряпушки <i>Coregonus albula</i> (L.) в озерах Латвийской ССР . . .	947
--	-----

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

Н. В. Кокшайский. О некоторых связанных с полетом различиях между колпицей (<i>Platalea leucorodia</i> L.) и каравайкой (<i>Plegadis falcinellus</i> L.) . . .	949
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

И. С. Никольская. Объем крови и общее количество гемоглобина у каракульских ягнят . . .	953
А. И. Ройтбак и Ц. М. Дедабришвили. О механизме «активного отдыха» (феномена Сеченова) . . .	957
	731

MATHEMATICS

- S. N. Bernshtein. Some apriori estimates in Dirichlet's generalized problem . . . 735
- Iu. A. Brudnyi. Approximation by integral functions on the exterior of an intercept and a half-axis . . . 739
- R. B. Zarkhina. On two-dimensional problem of moments . . . 743
- V. K. Zakharov. First boundary-value problem for second and fourth degree elliptical equations either degenerating or having singularities at a finite number of internal points within the region bounded by the curve . . . 747
- G. Kangro and S. Baron. Summability factors for double series summable by Cesàro's method . . . 751
- A. N. Kolmogorov. Entropy per unit time as a metric invariant of automorphisms . . . 754
- A. I. Perov. On the principle of stationary point with two-sided estimates . . . 756
- I. I. Piatetsky-Shapiro. Discrete subgroups of the group of analytical automorphisms of the polycylinder, and automorphous forms . . . 760
- M. A. Rutman. Order of the exponential growth of the solutions of some sets of simultaneous linear partial differential equations . . . 764
- Ia. Sinai. On the concept of entropy for a dynamic system . . . 768
- G. D. Suvorov. Boundary correspondence in topological mapping of plane regions with variable boundaries . . . 772
- L. P. Tatarchenko. Beurling's spectrum and some approximation theorems relative to it . . . 775
- A. N. Tikhonov and A. A. Samarskii. Some best homogeneous difference scheme . . . 779
- E. A. Shchegolkov. On the uniformization and splitting of certain sets . . . 783

ASTRONOMY

- S. O. Obashev. Selection in the H_{α} emission . . . 786

PHYSICS

- L. N. Guseva and A. A. Babareko. Anisotropy in the broadening of X-ray diffraction maxima of solid copper solutions after deformation . . . 789
- Iu. N. Dnestrovskii and D. P. Kostomarov. Radiation from a modulated beam of charged particles when passing through a circular hole in a plane screen . . . 792
- E. Putseiko. Photoelectric sensitivity of chlorophyll and its analogues in various conditions . . . 796
- A. V. Stepanov. Bond forces in the crystals of elements classed in V and VI groups of the periodic table . . . 800

GEOPHYSICS

- P. N. Boiko, G. Sh. Livshits and T. P. Toropova. Photoelectric measurements of the light scattering functions in the bottom layer of the atmosphere . . . 803

TECHNICAL PHYSICS

- V. A. Kazantsev. The K absorption edge of iron in the α and σ phases of the Fe—Cr system . . . 806
- L. S. Palatnik and Iu. F. Komnik. On the mechanism of metal condensation in vacuum . . . 808

ELECTRICAL ENGINEERING

- Ia. Z. Tsyppkin. Elimination of the retarding influence on the dynamics of non-linear sampled-data feedback systems . . . 812
- A. D. Gel'man and M. P. Mefod'eva. Complex-forming reaction of Np^{4+} and NpO_2^{+} with trilon B in aqueous solutions . . . 815

CHEMISTRY

- V. A. Kukhtin and K. M. Orekhova. Addition of trialkyl- and triarylphosphites to *p*-benzoquinone . . . 819
- V. A. Maslennikova, F. S. Khristulas and N. K. Abubakirov. The structure of crysimoside, a steroid diglucoside from Erysimum plants . . . 822
- A. P. Meshcheriakov and E. I. Erziutova. Synthesis of 2, 4, 4-trimethyl-3-tertiary butyl pentene-2 (β -form of Butlerov's triisobutylene) . . . 826
- N. S. Nikolaev and A. A. Opalovskii. Diffluoroxymolybdic acid (synthesis and properties) . . . 830
- S. S. Novikov, T. I. Godovikova and V. A. Tartakovsky. Synthesis of organomercuric nitrocompounds . . . 834
- A. D. Petrov, V. A. Ponomarenko, G. V. Odabashian and S. I. Krokhmalev. Organofluorosilicic compounds. An investigation of the reaction of addition of alkyl chlorine silicon hydrides to 1, 1, 2, 2-tetrafluorethyl allyl ether . . . 838

N. I. Popova and E. E. Vermel'. Changes in the chemical composition and activity of copper catalysts in the process of oxidation of propylene to acrolein	842
V. I. Spitsyn and A. F. Kuzina. Investigation of measurable quantities of technetium	846
L. Kh. Freidlin and V. Z. Sharf. Relationship between the acid nature of trisubstituted calcium phosphate and its catalytic activity in hydrolysis reactions	849

• PHYSICAL CHEMISTRY

N. A. Aleinikov and A. M. Makarova. Formation and properties of metal soap: in diluted water solutions	852
G. L. Vidovich, D. I. Leikis and B. N. Kabanov. Anodic passivation of silver in alkali solutions	855
O. V. Isaev and M. Ia. Kushnerev. Copper catalyst of propylene oxidation to acrolein	858
A. I. Kitaigorodskii. Gas-crystal state of matter in polymers	861
E. I. Kotov and A. N. Terenin. Investigation of ultraviolet and visible absorption spectra of aromatic amines adsorbed on specific centres of aluminium silicate catalysts	865
V. G. Levich. Theory of a double layer in non-equilibrium state	869
V. N. Nikitin, G. V. Rakova and N. V. Mikhailova. Infrared absorption spectra of ethyl lithium dissolved in benzene, hexane and diethyl ether	873
E. E. Sigalova, Z. D. Tulovskaia, E. A. Amelina and P. A. Rebinder. Causes responsible for the reduction of the strength of monocalcium aluminate crystal structure formed at high temperature	876
D. V. Sokol'skii and G. D. Zakumbaeva. Effects of alkali metal halides on the mechanism of a catalytic hydrogenation of cyclohexene	880
V. F. Tsepalov and V. Ia. Shlapintokh. Elementary reaction constants of ethylbenzene oxidation, as determined by the method of intermittent illumination	883

CHEMICAL TECHNOLOGY

M. S. Model'. X-ray study of titanium oxides in titanium slags	887
--	-----

GEOLOGY

K. G. Voinovskii-Kruger. A contribution to the problem of tectonic contact of facies	890
K. A. Kabanov. Indications of water freshening of the Hauterivian sea in the Ulyanovsk Near-Volga region	893
G. A. Kazenkina. Laumontite in conglomerates of the Beresow series of the Tugny depression (West Transbaikalia)	896
D. V. Nalivkin. The geologic age of salt-bearing strata of the Russian platform	898

MINERALOGY

I. A. Shamrai and V. I. Radushev. Glauconite from the Cretaceous deposits of the Belaia river (North Caucasus)	900
--	-----

PETROGRAPHY

L. S. Alexeev. On the mineral admixtures in fossil coals	903
A. I. Ginsburg. Sulphide concretionary formations in coal seams of the Angren Deposit	907
N. V. Logvinenko, G. V. Karpova, K. G. Shandyba and D. P. Shaposhnikov. A contribution to a mineralogical-petrographic description of the Tauric formation in the Crimea	911
A. A. Marakushev. Hypogene borates in the Cambrian dolomites of the Aldanian shield	915

GEOCHEMISTRY

E. F. Stankevich. On the subterranean waters of chlorinecalcium type with an increased CaSO_4 content in the region of the rivers Ural and Volga	919
---	-----

GENETICS

M. L. Belgovskii, E. A. Abeleva and N. A. Potekhina. The nature of the dependence relation of the frequency of lethals arising at different stages of spermatogenesis on the dose of X-rays	922
---	-----

MICROBIOLOGY

- A. A. Imshenetsky, L. I. Solntseva and N. F. Kuranova. Experimental production of active variants of *Aspergillus niger* producing citric acid 925

BIOPHYSICS

- I. M. Vasil'ev, O. I. Parfenova and N. D. Rybalka. The effect of exposure to X-rays on the content of nitrogenic substances in wheat plants 928
E. N. Kopylova. The effect of chronic irradiation upon blood in mice 930

BIOCHEMISTRY

- L. P. Gavrilova, A. S. Spirin and A. N. Belozerskii. Spectrophotometric study of pH and ionic strength influence on the stability of high polymer ribonucleic acid in solution 933
L. A. Zil'ber, G. I. Abelev, Z. A. Avenirova, N. V. Engel'gardt and Z. I. Baidakova. On the differences in the antigenic of cytoplasmic granules of the liver and hepatomes in mice 937

PLANT PHYSIOLOGY

- B. A. Rubin and V. F. Germanova. On the synthesis of pigments in roots 940
S. E. Shpil'nenia. The effect of foliar nutrition on the content of alkaloids and chlorophyll in the leaves of *Datura inermis* Jacq. 944

ZOOLOGY

- Iu. I. Nikanorov. On the population fertility in *Coregonus albula* L. in the lakes of the Latvian SSR 947

EVOLUTIONAL MORPHOLOGY

- N. V. Kokshaysky. On certain flight-linked characters setting *Platalea leucorodia* L. apart from *Plegadis falcinellus* L. 949

PHYSIOLOGY

- I. S. Nikolskaya. Blood volume and total amount of hemoglobin in Karakul (Astrakhan) lambs 953
A. I. Roitbak and Ts. M. Dedabrishvili. On the mechanism of «active relaxation» (Sechenov phenomenon) 957

ПОПРАВКИ

В статье Н. Д. Борисова, В. В. Немошкаленко и А. М. Фефер «Структура энергетического спектра электронов в железо-хромистых сплавах», помещенной в ДАН, т. 121, № 2, 1958 г., в табл. 2 значение $\frac{\nu}{R} 3d$ Cr потолка для сплавов №№ 7, 8 и 9, снятых при 1000°, должно быть 0,180.

В статье А. П. Терентьева и М. Н. Преображенской «Синтез производных 5-меркаптоиндола и 5-меркапто-1-метилиндола», помещенной в ДАН, т. 121, № 3, 1958 г., подпись к рисунку 1 на стр. 481 должна быть: Ультрафиолетовые спектры индолинов (а) и индолов (б). 1 — 5-бром-1-метилиндолин, 2 — 5-бром-1-метилиндол.

Т-00023

Подписано к печати 6/II 1959 г.

Тираж 5100 экз.

Заказ 1248

Формат бумаги 70×108¹/₁₆.

Бум. л. 7,25

Печ. л. 19,86

Уч.-изд. л. 20,6

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Академик С. Н. БЕРНШТЕЙН

О НЕКОТОРЫХ АПРИОРНЫХ ОЦЕНКАХ В ОБОБЩЕННОЙ ЗАДАЧЕ ДИРИХЛЕ

Примерно 50 лет назад я впервые дал ^(1,2) априорные оценки в метрике L^2 вторых (а также и дальнейших) производных решения задачи Дирихле уравнения эллиптического типа общего вида с двумя независимыми переменными

$$Ar + 2Bs + Ct + 2Dp + 2Eq + Fz = M \quad (1)$$

(все коэффициенты и правая часть — функции от x, y).

Я рассматривал это уравнение в круге, но подчеркнул, что с помощью отображения результат немедленно переносится на конечную односвязную область, ограниченную произвольной регулярной кривой.

Мои оценки, а также их обобщения на уравнения высших порядков и n -мерный случай играют существенную роль во многих современных исследованиях по общей теории дифференциальных уравнений. Вместе с тем в работах последних лет, когда речь идет об этих оценках, мои результаты сплошь и рядом либо формулируются с теми или иными ограничениями, либо вообще не упоминаются. На основании сказанного представляется полезным изложить, следуя упомянутым выше статьям ^(1, 2), мои относящиеся сюда результаты.

Будем пользоваться следующими обозначениями: C_ρ — круг $x^2 + y^2 < \rho$; Γ_ρ — окружность $x^2 + y^2 = \rho$; $\|f\| = \|f\|_R = \left(\iint_{C_R} |f(x, y)|^2 dx dy \right)^{1/2}$. Отно-

сительно уравнения (1), кроме его эллиптичности в $C_R + \Gamma_R$, предположим следующее: коэффициенты A, B, C, D, E, F , а также производные первого порядка от A, B, C ограничены в $C_R + \Gamma_R$; правая часть M имеет конечную норму $\|M\|$.

Заметим сразу же, что квадратичная форма от r, s, t

$$\frac{1}{AC - B^2} (Ar + 2Bs + Ct)^2 + 2(s^2 - rt) \quad (2)$$

строго позитивна в $C_R + \Gamma_R$. Ее минимум μ в $C_R + \Gamma_R$ при $r^2 + s^2 + t^2 = 1$ поэтому положителен. Подобным образом положителен минимум ν формы

$$Ap^2 + 2Bpq + Cq^2$$

в $C_R + \Gamma_R$ при $p^2 + q^2 = 1$. В дальнейшем будут встречаться различные величины, зависящие от чисел μ, ν , а также от верхних граней в $C + \Gamma_R$ модулей коэффициентов A, B, C, D, E, F и модулей производных первого порядка коэффициентов A, B, C . Все эти величины будем обозначать буквой N с индексом или без индекса.

Теорема, доказанная мною в упомянутых статьях, гласит:

Если:

1) z есть решение уравнения (1) в области C_μ ,

- 2) z и $\partial z / \partial \theta$ непрерывны в $C_R + \Gamma_R$, $z|_{\Gamma_R} = 0$,
 3) $\|p\| + \|q\| < \infty$,
 4) r, s, t непрерывны в $C_R + \Gamma_R$,

то

$$\|r\|^2 + \|s\|^2 + \|t\|^2 + \|p\|^2 + \|q\|^2 \leq N \{\|z\|^2 + \|M\|^2\}. \quad (3)$$

Я приведу мое доказательство этой теоремы и попутно покажу, что достаточно произвести незначительную модификацию * моих первоначальных рассуждений, чтобы требование 4) оказалось излишним.

Л е м м а. Если функция $z = z(x, y)$ и ее производные до второго порядка включительно непрерывны в $C_R + \Gamma_R$, то интеграл

$$I_\rho = \iint_{C_\rho} (rt - s^2) dx dy$$

может быть представлен в виде

$$I_\rho = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \{[p(\rho, \theta)]^2 + [q(\rho, \theta)]^2\} d\theta - \frac{1}{2\rho} \frac{d}{d\rho} \int_0^{2\pi} \left[\frac{\partial z(\rho, \theta)}{\partial \theta} \right]^2 d\theta. \quad (4)$$

Доказательство дано в (1) (стр. 82—83) и в (2) (стр. 95—96) и проводится при дополнительном условии, что существуют и непрерывны в $C_\rho + \Gamma_\rho$ третьи производные функции z . Однако, как отмечено в упомянутых местах, в силу теоремы Вейерштрасса о приближении и того, что в (4) входят лишь производные не выше второго порядка, указанное дополнительное условие общности результата не снижает.

Чтобы доказать равенство (4) при наличии непрерывных производных третьего порядка, применяется формула Грина и с ее помощью доказывается, что

$$\int_{\Gamma_\rho} p(s dx + t dy) = I_\rho, \quad \int_{\Gamma_\rho} q(r dx + s dy) = I_\rho.$$

Из этих равенств следует, что

$$I_\rho = \frac{1}{2} \int_{\Gamma_\rho} p dq - q dp,$$

и для получения требуемого результата остается ввести полярные координаты.

Следствие 1. Если функция $z = z(x, y)$ и ее производные до второго порядка включительно непрерывны в $C_R + \Gamma_R$ и если $z|_{\Gamma_R} = 0$, то

$$I_R = \iint_{C_R} (rt - s^2) dx dy \geq 0.$$

Достаточно в формуле (4) положить $\rho = R$ и заметить, что второй член ее правой части при этом обращается в нуль.

Следствие 2.** Если функция $z = z(x, y)$ дважды непрерывно дифференцируема внутри C_R , если z и $\partial z / \partial \theta$ непрерывны в $C_R + \Gamma_R$, причем $z|_{\Gamma_R} = 0$, и если $\|p\| + \|q\| < \infty$, то при любом положительном $R_1 < R$ интеграл

$$\int_{R_1}^R I_\rho d\rho \quad (5)$$

* На это обстоятельство обратил мое внимание Н. И. Ахиезер.

** В применении следствия 2, которого в моих старых работах нет, вместо следствия 1 и заключается отмеченная выше модификация.

существует и справедливо неравенство

$$\int_{R_1}^R I_{\rho} \rho \, d\rho \geq 0.$$

Доказательство. На основании леммы

$$\int_{R_1}^{R_2} I_{\rho} \rho \, d\rho = \frac{1}{2} \int_{R_1}^{R_2} \rho \, d\rho \int_0^{2\pi} (p^2 + q^2) \, d\theta - \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \left[\frac{\partial z(R_2, \theta)}{\partial \theta} \right]^2 \, d\theta + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \left[\frac{\partial z(R_1, \theta)}{\partial \theta} \right]^2 \, d\theta.$$

Первый член правой части при $R_2 \rightarrow R$ имеет конечный предел. Второй член стремится к нулю. Поэтому существование интеграла (5) доказано. Кроме того получено, что

$$\int_{R_1}^R I_{\rho} \rho \, d\rho = \frac{1}{2} \iint_{C_R - C_{R_1}} (p^2 + q^2) \, dx \, dy + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \left[\frac{\partial z(R_1, \theta)}{\partial \theta} \right]^2 \, d\theta \geq 0.$$

Теперь будем доказывать неравенство (3).

а) Возьмем тождество

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{AC - B^2} (Ar + 2Bs + Ct)^2 + 2(s^2 - rt) \right] + 2(rt - s^2) = \\ & = \frac{1}{AC - B^2} (2Dp + 2Eq + Fz - M)^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где z — решение уравнения (1) в круге C_R . Предполагая, что выполнены все условия доказываемой теоремы (включая четвертое), проинтегрируем (6) по кругу C_R , учитывая следствие 1 и позитивность формы (2). Это дает неравенство

$$\begin{aligned} & \iint_{C_R} \left[\frac{1}{AC - B^2} (Ar + 2Bs + Ct)^2 + 2(s^2 - rt) \right] \, dx \, dy \leq \\ & \leq \iint_{C_R} \frac{1}{AC - B^2} (2Dp + 2Eq + Ez - M)^2 \, dx \, dy, \end{aligned} \quad (7)$$

откуда следует, что

$$\|r\|^2 + \|s\|^2 + \|t\|^2 \leq N_1 \{\|p\|^2 + \|q\|^2 + \|z\|^2 + \|M\|^2\}. \quad (8)$$

б) Покажем теперь, что неравенство (7), а значит и неравенство (8), получается и без использования условия 4). С этой целью проинтегрируем (6) по кругу C_{ρ} , где $\rho < R$. Мы получим тогда соотношение

$$\iint_{C_{\rho}} \left[\frac{1}{AC - B^2} (Ar + 2Bs + Ct)^2 + 2(s^2 - rt) \right] \, dx \, dy + 2I_{\rho} = H_{\rho}, \quad (9)$$

где

$$H_{\rho} = \iint_{C_{\rho}} \frac{1}{AC - B^2} (2Dp + 2Eq + Fz - M)^2 \, dx \, dy.$$

При этом

$$H_{\rho} \leq H_R < \infty \quad (\rho \leq R).$$

Умножим равенство (9) на $\rho \, d\rho / \varepsilon R$, проинтегрируем от $R - \varepsilon$ до R и учтем следствие 2. Мы получим тогда, что

$$\frac{1}{R\varepsilon} \int_{R-\varepsilon}^R \rho \, d\rho \iint_{C_{\rho}} \left[\frac{1}{AC - B^2} (Ar + 2Bs + Ct)^2 + 2(s^2 - rt) \right] \, dx \, dy \leq H_R.$$

Из этого неравенства и неотрицательности содержимого квадратных скобок, очевидно, следует, что при любом положительном $R_1 < R$ справедливо неравенство

$$\iint_{C_{R_1}} \left[\frac{1}{AC - B^2} (Ar + 2Bs + Ct)^2 + 2(s^2 - rt) \right] dx dy \leq H_R.$$

Делая предельный переход $R_1 \rightarrow R$, мы придем снова к неравенству (7).

в) Дальнейшие выкладки приведем дословно по статье ⁽²⁾ (стр. 96—97). Предполагая, что z удовлетворяет лишь первым трем условиям теоремы, умножим обе части тождества (1) на z и проинтегрируем по C_R ; будем иметь

$$\iint_{C_R} \left[z(Ar + 2Bs + Ct) + 2Dpz + 2Eqz + Fz^2 \right] dx dy = \iint_{C_R} zM dx dy,$$

откуда

$$\left| \iint_{C_R} z(Ar + 2Bs + Ct) dx dy \right| \leq N_2 \|z\| \{ \|M\| + \|z\| + \|p\| + \|q\| \}. \quad (10)$$

Далее, с помощью интегрирования по частям находим, что

$$\begin{aligned} \iint_{C_R} z(Ar + 2Bs + Ct) dx dy &= - \iint_{C_R} (Ap^2 + 2Bpq + Cq^2) dx dy - \\ &- \iint_{C_R} z \left\{ \frac{\partial A}{\partial x} p + \frac{\partial B}{\partial y} p + \frac{\partial B}{\partial x} q + \frac{\partial C}{\partial y} q \right\} dx dy. \end{aligned}$$

Отсюда, замечая, что при любом $k > 0$

$$\begin{aligned} &\left| z \left\{ \frac{\partial A}{\partial x} p + \frac{\partial B}{\partial y} p + \frac{\partial B}{\partial x} q + \frac{\partial C}{\partial y} q \right\} \right| \leq \\ &\leq \frac{k^2 z^2}{4} \left\{ \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial B}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)^2 \right\} + \frac{p^2 + q^2}{k^2} \end{aligned}$$

и учитывая (9), получаем

$$\begin{aligned} &\iint_{C_R} \left[\left(A - \frac{1}{k^2} \right) p^2 + 2Bpq + \left(C - \frac{1}{k^2} \right) q^2 \right] dx dy \leq \\ &\leq N_2 \|z\| \{ \|M\| + \|z\| + \|p\| + \|q\| \} + N_3 k^2 \|z\|^2. \end{aligned} \quad (11)$$

В качестве k^2 мы можем взять, например, $2/\nu$. Мы найдем тогда в силу (11), что

$$\|p\|^2 + \|q\|^2 \leq N_4 \{ \|z\|^2 + \|M\|^2 \}.$$

Полученный результат в соединении с (8) и доказывает неравенство (3).

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
17 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Бернштейн, Исследование и интегрирование дифференциальных уравнений с частными производными второго порядка эллиптического типа, Харьков, 1908.
- ² S. Bernstein, Math. Ann., 69, 82 (1910).

Ю. А. БРУДНЫЙ

ПРИБЛИЖЕНИЕ ЦЕЛЫМИ ФУНКЦИЯМИ НА ВНЕШНОСТИ ОТРЕЗКА И ПОЛУОСИ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 30 IX 1958)

Известно, что при получении обратных теорем по методу С. Н. Бернштейна не удастся, исходя из теоремы Джексона для функций, заданных на $[-1, 1]$, получить характеристику дифференциальных свойств функции на всем отрезке $[-1, 1]$. Это связано с тем обстоятельством, что в теореме Джексона все точки отрезка равноправны, в то время как при доказательстве обратных теорем приходится пользоваться неравенством С. Н. Бернштейна, в котором внутренние точки отрезка существенно отличаются от концов отрезка. Поэтому для полной характеристики функций на $[-1, 1]$ необходимо заменить теорему Джексона более тонкой теоремой, дающей на всем отрезке приближение того же порядка, что и теорема Джексона, но дающей улучшенный порядок у концов. Это было сделано А. Ф. Тиманом в ⁽¹⁾, доказавшим следующую теорему.

Теорема (А. Ф. Тиман). Пусть $f(x)$ имеет на $[-1, 1]$ r непрерывных производных и $\omega(f^{(r)}; h) = \omega_r(h)$. Тогда существует последовательность многочленов $P_n(x)$ ($n = 0, 1, \dots$) и постоянная C , не зависящая от x и n , такие, что

$$|f(x) - P_n(x)| \leq \frac{C}{n^r} \left(\sqrt{1-x^2} + \frac{|x|}{n} \right)^r \omega_r \left(\frac{\sqrt{1-x^2}}{n} + \frac{|x|}{n^2} \right)$$

при $x \in [-1, 1]$.

В дальнейшем А. Ф. Тиман ⁽²⁾ получил обратные теоремы, позволяющие судить о дифференциальных свойствах функции на всем отрезке $[-1, 1]$ (случай $\omega(\delta) = \delta^\alpha$ ($0 < \alpha < 1$) см. ⁽³⁾).

Переходя к рассмотрению приближения целыми функциями на бесконечных совершенных множествах, лежащих на вещественной оси, мы сталкиваемся с обстоятельствами, аналогичными описанным (по поводу аналогов неравенства Бернштейна см. ⁽⁴⁾). В настоящей заметке мы рассматриваем случай, когда E — внешность отрезка (a, b) (для простоты рассматриваем $(-1, 1)$) и полуось $x \geq 0$. В этом случае имеют место следующие теоремы.

Теорема 1. Если $f(x)$ задана на внешности отрезка $(-1, 1)$ (полуоси), имеет там r равномерно непрерывных и ограниченных производных и $\omega(f^{(r)}; h) \equiv \omega(h)$, то существует последовательность целых функций $G_\sigma(x)$ ($0 < \sigma < \infty$) степени $\leq \sigma$ и постоянная C , не зависящая от x и σ , такие, что всюду на внешности $(-1, 1)$ (полуоси) выполняются неравенства

$$|f(x) - G_\sigma(x)| \leq C \left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{\sigma|x|} + \frac{1}{\sigma^2} \right)^r \omega \left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{\sigma|x|} + \frac{1}{\sigma^2} \right) \\ \left(\leq C \left(\frac{\sqrt{x}}{\sigma\sqrt{x+1}} + \frac{1}{\sigma^2} \right)^r \omega \left(\frac{\sqrt{x}}{\sigma\sqrt{x+1}} + \frac{1}{\sigma^2} \right) \right).$$

При доказательстве теоремы 1 мы пользовались особыми ядрами

$$K(u) = \int_{-1}^{+1} \varphi(\vartheta) e^{iu\vartheta} d\vartheta,$$

где на $\varphi(\vartheta)$ наложены некоторые ограничения *. При этом $K(u)$ обладает тем свойством, что $\int_{-\infty}^{\infty} K(u) u^m du = 0$ при $m = 0, 1, 2, \dots, 2r + 2$. С по-

мощью этих ядер строились целые функции $G_\sigma(u) = \sigma \int_{-\infty}^{\infty} f(u+t) K(\sigma t) dt$,

которые дают джексоновское приближение на всей оси. Чтобы перейти от внешности отрезка ко всей оси, применялась двузначная функция $u = \pm \sqrt{x^2 - 1}$. Тогда, если $f(x)$ четная на множестве E , то $\tilde{f}(u) = f(\pm \sqrt{u^2 + 1})$ задана на всей оси и однозначна; для нее строим последовательность четных целых функций $\tilde{G}_\sigma(u) = \sigma \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(u+t) K(\sigma t) dt$. Тогда

$G_\sigma(f; x) \equiv \tilde{G}_\sigma(\sqrt{x^2 - 1})$ — также целые функции, которые дают требуемое приближение на E . Случай нечетной функции и общий случай сводятся к предыдущему.

Для получения обратных теорем требуются следующие теоремы.

Теорема 2. Если $\varphi(u) \geq 0$ — ограниченная на всей оси функция и для некоторой целой функции $G_\sigma(u)$ степени $\leq \sigma$ имеет место неравенство

$$|G_\sigma(u)| \leq \varphi(u), \quad -\infty < u < \infty,$$

то для $G'_\sigma(u)$ имеет место неравенство

$$|G'_\sigma(u)| \leq C_r \sigma (\varphi(u) + I_{r,\sigma}(\varphi; u)),$$

где

$$C_r = \frac{(2r+1)^2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin t}{t}\right)^{2r} dt,$$

$$I_{r,\sigma}(\varphi; u) = \frac{1}{\gamma_{r,\sigma}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t+u) \left(\frac{\sin \sigma t}{\sigma t}\right)^{2r} dt - \varphi(u), \quad \gamma_{r,\sigma} = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin \sigma t}{\sigma t}\right)^{2r} dt.$$

Для доказательства достаточно воспользоваться тождеством, справедливым для всякой ограниченной на оси целой функции $G_\sigma(x)$:

$$G'_\sigma(x) = \frac{(2r+1)^2}{\pi} \sigma^2 \int_{-\infty}^{\infty} G_\sigma(x+t) g_{r,\sigma}(t) \left(\frac{\sin \sigma t}{\sigma t}\right)^{2r} dt,$$

где $|g_{r,\sigma}(t)| \leq 1$.

В периодическом случае имеет место аналогичное тождество:

$$T'_n(x) = \frac{(2r+1)^2}{\pi} n^2 \int_{-\pi}^{\pi} T_n(x+t) g_{r,n}(t) \left(\frac{\sin^{1/2} nt}{n \sin^{1/2} t}\right)^{2r} dt,$$

где $T_n(x)$ — тригонометрический многочлен порядка $\leq n$, $|g_{r,n}(t)| \leq 1$. Из этого представления получим:

* Идея применения этих ядер для доказательства теоремы А. Ф. Тимана принадлежит Н. И. Ахиезеру.

Теорема 2*. Если $\varphi(x) \geq 0$ — непрерывная периодическая функция периода 2π и для некоторого тригонометрического полинома порядка n имеет место неравенство

$$|T_n(x)| \leq \varphi(x),$$

то для $T_n'(x)$ имеет место неравенство

$$|T_n'(x)| \leq C_r n (\varphi(x) + I_n(\varphi; x)),$$

где

$$C_r = \frac{2(2r+1)^2}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{\pi}{2} \frac{\sin u}{u} \right)^{2r+4} du,$$

$$I_n(\varphi; x) = \left| \varphi(x) - \frac{1}{k_n} \int_{-\pi}^{\pi} \varphi(x+u) \left(\frac{\sin^{1/2} nu}{n \sin^{1/2} u} \right)^{2r+4} du \right|,$$

$$k_n = \int_{-\pi}^{\pi} \left(\frac{\sin^{1/2} nu}{n \sin^{1/2} u} \right)^{2r+4} du.$$

С помощью теорем 2 и 2* доказываются следующие две теоремы, играющие роль неравенства С. Н. Бернштейна при обращении теоремы 1 и теоремы А. Ф. Тимана.

Теорема 3. Пусть $\omega(t)$ — некоторый модуль непрерывности и для целой функции $G_\sigma(x)$ степени $\leq \sigma$ имеет место на внешности отрезка $[-1, 1]$ (полуоси) неравенство

$$|G_\sigma'(x)| \leq \left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{\sigma|x|} + \frac{1}{\sigma^2} \right)^r \omega \left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{\sigma|x|} + \frac{1}{\sigma^2} \right) \\ \left(\leq \left(\frac{\sqrt{x}}{\sigma\sqrt{x+1}} + \frac{1}{\sigma^2} \right)^r \omega \left(\frac{\sqrt{x}}{\sigma\sqrt{x+1}} + \frac{1}{\sigma^2} \right) \right).$$

Тогда для $G_\sigma'(x)$ имеет место неравенство

$$|G_\sigma'(x)| \leq C \left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{\sigma|x|} + \frac{1}{\sigma^2} \right)^{r-1} \omega \left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{\sigma|x|} + \frac{1}{\sigma^2} \right) \\ \left(\leq C \left(\frac{\sqrt{x}}{\sigma\sqrt{x+1}} + \frac{1}{\sigma^2} \right)^{r-1} \omega \left(\frac{\sqrt{x}}{\sigma\sqrt{x+1}} + \frac{1}{\sigma^2} \right) \right),$$

где C не зависит от x , $G_\sigma(x)$ и σ .

Теорема 3*. Если алгебраический многочлен $P_n(x)$ степени $\leq n$ на $[-1, 1]$ удовлетворяет неравенству

$$|P_n(x)| \leq \left(\frac{\sqrt{1-x^2}}{n} + \frac{1}{n^2} \right)^r \omega \left(\frac{\sqrt{1-x^2}}{n} + \frac{1}{n^2} \right),$$

где $\omega(t)$ — модуль непрерывности, то

$$|P_n'(x)| \leq C \left(\frac{\sqrt{1-x^2}}{n} + \frac{1}{n^2} \right)^{r-1} \omega \left(\frac{\sqrt{1-x^2}}{n} + \frac{1}{n^2} \right),$$

где C не зависит от x , $P_n(x)$ и n .

Частный случай теоремы 3*, когда $\omega(\delta) = \delta^\alpha$ ($0 < \alpha \leq 1$), рассматривался ранее в (3).

С помощью теоремы 3 получим следующие обратные теоремы, которые аналогичны теоремам, полученным А. Ф. Тиманом в (2):

Теорема 4. Если для некоторой функции $f(x)$, заданной на внешности отрезка $(-1, 1)$ (полуоси) E , при некотором модуле непрерывности

сти $\omega(h)$ можно указать последовательность целых функций $G_\sigma(x)$ ($0 < \sigma < \infty$) таких, что

$$|f(x) - G_\sigma(x)| \leq \omega\left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{\sigma|x|} + \frac{1}{\sigma^2}\right) \quad \left(\leq \omega\left(\frac{\sqrt{x}}{\sigma\sqrt{x+1}} + \frac{1}{\sigma^2}\right)\right) \quad \text{при } x \in E,$$

то существует такая постоянная C , не зависящая от h , что

$$\omega(f; h) \leq Ch \int_h^2 \frac{\omega(u)}{u^2} du, \quad 0 < h \leq 1/2.$$

Следствие 1. Если при выполнении условий теоремы 4 имеем

$$h \int_h^2 \frac{\omega(u)}{u^2} du = O(\omega(h)),$$

то

$$\omega(f; h) = O(\omega(h)).$$

Теорема 5. Если для $f(x)$, заданной на том же множестве, что в теореме 4, при некотором модуле непрерывности $\omega(h)$, удовлетворяющем условию $\int_0^1 \frac{\omega(u)}{u} du < \infty$, можно указать последовательность целых функций $G_\sigma(x)$ ($0 < \sigma < \infty$) степени не выше σ таких, что

$$|f(x) - G_\sigma(x)| \leq \left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{\sigma|x|} + \frac{1}{\sigma^2}\right)^{r_i} \omega\left(\frac{\sqrt{x^2-1}}{\sigma|x|} + \frac{1}{\sigma^2}\right) \\ \left(\leq \left(\frac{\sqrt{x}}{\sigma\sqrt{x+1}} + \frac{1}{\sigma^2}\right)^r \omega\left(\frac{\sqrt{x}}{\sigma\sqrt{x+1}} + \frac{1}{\sigma^2}\right)\right),$$

то $f(x)$ имеет на E r равномерно непрерывных и ограниченных производных и

$$\omega(f^{(r)}; h) \leq C \left\{ h \int_2^h \frac{\omega(u)}{u^2} du + \int_0^h \frac{\omega(u)}{u} du \right\}, \quad 0 < h \leq 1/2.$$

Следствие 2. Если $f(x)$ удовлетворяет условиям теоремы 5 и

$$h \int_h^2 \frac{\omega(u)}{u^2} du = O(\omega(h)), \quad \int_0^h \frac{\omega(u)}{u} du = O(\omega(h)),$$

то $f(x)$ имеет на E r равномерно непрерывных и ограниченных производных, и для $f^{(r)}(x)$ имеем

$$\omega(f^{(r)}; h) = O(\omega(h)).$$

Таким образом, для модулей, удовлетворяющих условиям следствия 2, теорема 1 вместе со следствием 2 дают полную характеристику дифференциальных свойств $f(x)$ (в отношении порядка). Такими модулями являются, например, модули $\omega(\delta) = \delta^\alpha$ ($0 < \alpha < 1$).

В заключение выражаю глубокую благодарность А. Ф. Тиману за постановку задачи и обсуждение результатов настоящей статьи на руководимом им семинаре.

Днепропетровский сельскохозяйственный институт

Поступило
25 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Тиман, ДАН, 78, № 1 (1951). ² А. Ф. Тиман, ДАН, 116, № 5 (1957).
³ В. К. Дзядык, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, № 5, 623 (1956). ⁴ Н. И. Ахиезер, Б. Я. Левин, ДАН, 117, № 5 (1957).

Р. Б. ЗАРХИНА

О ДВУМЕРНОЙ ПРОБЛЕМЕ МОМЕНТОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 10 X 1958)

Современная постановка проблемы моментов следующая. Пусть R^* — кольцо всех полиномов P от k переменных (с комплексными коэффициентами); $f(P)$ — линейный функционал, заданный в R^* . С каждым линейным функционалом, заданным в кольце R^* всех полиномов от k переменных, связывают k -мерную проблему моментов и говорят, что эта проблема моментов порождена функционалом f . Решить ее для функционала f — это значит разрешить следующие три вопроса:

1. Вопрос о существовании неотрицательной вполне аддитивной функции σ , определенной и конечной на семействе всех борелевских множеств k -мерного евклидова пространства, дающей интегральное представление функционала $f(P) = \int_{\omega_k} P d\sigma$. Здесь ω_k — k -мерное евклидово пространство,

интеграл понимается в смысле Лебега — Стильтьеса.

2. Если функция σ существует, единственна ли она.

3. Построение σ по функционалу f , если σ существует.

Если функция σ существует, то проблема моментов, порожденная функционалом f , называется разрешимой, σ — ее решением.

Известно, что изучение одномерной проблемы моментов сводится к выяснению связей, существующих между матрицами Якоби, положительными функционалами* и решениями проблемы моментов.

Оказывается, что при переходе от одномерного случая к двумерному характер связи между матрицами Якоби и положительными функционалами сохраняется, но нарушается связь между положительными функционалами и решениями проблемы моментов, а именно, существует положительный функционал, для которого проблема моментов неразрешима. С помощью этого функционала удастся построить два действующих в гильбертовом пространстве H замкнутых симметрических оператора, формально перестановочных на всюду плотном в H множестве, таких, что они не могут быть расширены до гипермаксимальных перестановочных операторов ни при каком расширении пространства.

Установим связь между двумерными матрицами Якоби и положительными функционалами.

Определение. Вещественная матрица $A = \|A_{ik}\|_{i,k=1}^{\infty}$ называется двумерной матрицей Якоби, если ее элементы A_{ik} обладают следующими свойствами: элемент A_{ik} , стоящий на пересечении i -й строки и k -го столбца, есть матрица, содержащая i строк и k столбцов; $A_{ik}^* = A_{ki}$; $A_{ik} = 0$ при $|i - k| > 1$; $A_{k,k+1}$ — невырождающаяся матрица при любом k .

* Линейный функционал $f(P)$, определенный в R^* , называется положительным, если $f(P^2) \geq 0$ для всех $P \in R$, где R — кольцо всех полиномов от k переменных с вещественными коэффициентами.

Определение. Матрицы $A = \|A_{ik}\|$ и $B = \|B_{ik}\|$ называются **независимыми**, если матрица $\begin{vmatrix} A_{k,k+1} \\ B_{k,k+1} \end{vmatrix}$ невырождающаяся при любом k .

Множество всех пар (A, B) независимых перестановочных матриц Якоби обозначим через J .

Определение. Пара (A', B') матриц Якоби, где $A' = \|A'_{ik}\|$, $B' = \|B'_{ik}\|$, называется **унитарно эквивалентной** паре (A, B) , если существует последовательность $\{U_k\}_1^\infty$ унитарных матриц U_k порядка k такая, что U_1 — единичная матрица, $A'_{ik} = U_i A_{ik} U_k^*$, $B'_{ik} = U_i B_{ik} U_k^*$. Введенное понятие эквивалентности разбивает множество J на классы $(\widetilde{A}, \widetilde{B})$ эквивалентных между собой пар матриц (выполнение аксиом эквивалентности очевидно). Множество всех классов обозначим через \tilde{J} .

Рассмотрим R^* при $k=2$, переменные будем обозначать через x и y . Каждая пара $(A, B) \in J$ однозначно определяет в R последовательность $\{E_k\}_1^\infty$ систем E_k полиномов, где каждая система E_k состоит из k полиномов степени $k-1$ и $E_1 = 1$. Эти системы E_k определяются из соотношений

$$\begin{aligned} xE_k &= A_{k,k-1}E_{k-1} + A_{k,k}E_k + A_{k,k+1}E_{k+1}, \\ yE_k &= B_{k,k-1}E_{k-1} + B_{k,k}E_k + B_{k,k+1}E_{k+1} \end{aligned}$$

при начальных данных: $E_0 = 0$, $E_1 = 1$, $A_{10} = B_{10} = 0$.

Каждый полином P_n степени n из R^* допускает единственное разложение по системам полиномов E_k : $P_n = \sum_1^{n+1} c_{1k} E_k$, где c_{1k} — однострочная матрица, содержащая k столбцов.

Введем в R^* скалярное произведение по формуле $(P, Q) = \sum c_{1k} \bar{a}_{1k}^*$, если $P = \sum c_{1k} E_k$ и $Q = \sum \bar{a}_{1k} E_k$. Выполнение аксиом скалярного произведения легко проверяется.

Пополним R^* по норме, порождаемой скалярным произведением. Полученное гильбертово пространство обозначим через H и будем говорить, что оно порождено парой (A, B) . Тогда $\{E_k\}_1^\infty$ — ортонормальный базис в H .

Положим $f(P) = (P, 1)$. Тогда $f(P)$ — положительный функционал в R^* со свойствами $f(P^2) > 0$ для всех $P \neq 0$ из R и $f(1) = 1$.

Можно показать, что унитарно эквивалентные пары и только они порождают один и тот же функционал. В силу этого о функционале f будем также говорить, что он порожден классом $(\widetilde{A}, \widetilde{B})$.

Соотнесем классу $(\widetilde{A}, \widetilde{B})$ порожденный им функционал f .

Тогда справедлива следующая теорема:

Теорема 1. *Соотнесение классу $(\widetilde{A}, \widetilde{B})$ порожденного им функционала f устанавливает взаимно-однозначное соответствие между элементами множества \tilde{J} и элементами множества всех положительных функционалов, обладающих свойствами $f(P^2) > 0$ для всех $P \neq 0$ из R ; $f(1) = 1$.*

Изучим связь между положительными функционалами и решениями проблемы моментов.

Легко установить некоторые необходимые условия разрешимости проблемы моментов. Действительно, пусть проблема моментов, порожденная функционалом f , разрешима и пусть P — произвольный неотрицательный полином из R^* . Тогда, очевидно, $f(P) \geq 0$. В частности, $f(P^2) \geq 0$ для всех $P \in R$, т. е. f — положительный функционал.

Известно (1), что в случае кольца полиномов от одной переменной положительность функционала является также достаточным условием для разрешимости проблемы моментов. В случае, когда число переменных $k \geq 2$,

положительность функционала уже не является условием, достаточным для разрешимости проблемы моментов: существует положительный функционал, для которого проблема моментов неразрешима.

Проведем построение такого функционала для $k=2$ (для $k>2$ функционал строится аналогично). Очевидно, что для построения положительного функционала, для которого проблема моментов неразрешима, достаточно построить положительный функционал, принимающий отрицательное значение хотя бы на одном неотрицательном полиноме. Существование такого функционала вытекает из известной теоремы Гильберта.

Теорема Гильберта ⁽²⁾. Среди неотрицательных полиномов $P_{n,k}$ степени n от k переменных существует полином $P_{n,k}$, не представимый в виде суммы квадратов полиномов. Исключение представляют случаи: $k=1$, n любое; k любое, $n=2$; $k=2$, $n=4$.

Возьмем $k=2$. Рассмотрим множество R_n всех полиномов степени n из R и исследуем его структуру. R_n — линейное конечномерное пространство с образующими x, y, x^2, \dots, y^n . Введем в R_n евклидову норму. Рассмотрим далее в R множество Π_n всех неотрицательных полиномов степени n и множество K_n всех полиномов степени n , представимых в виде суммы квадратов полиномов.

Пусть $n \geq 6$. Тогда из теоремы Гильберта следует, что K_n есть правильная часть Π_n . Перейдем к замыканиям этих множеств. Очевидно, что Π_n замкнуто в R_n . Замкнуто ли K_n , неизвестно. Но можно показать, и это существенно, что \bar{K}_n есть также правильная часть Π_n , а именно, полином Гильберта $\tilde{P}_{n,2} \in \bar{K}_n$ и $\tilde{P}_{n,2} \notin \Pi_n$. С другой стороны, \bar{K}_n и Π_n являются конусами в смысле обычного определения, причем при n четном — телесными.

Возьмем $n=6$. Легко видеть, что в R_6 существует линейный функционал f такой, что гиперплоскость $f=0$ отделяет $\tilde{P}_{6,2}$ от \bar{K}_6 , причем $f(P) > 0$ для всех $P \neq 0$ из \bar{K}_6 и $f(\tilde{P}_{6,2}) < 0$. Функционал f , определенный в R_6 , продолжается с сохранением строгой положительности до линейного функционала f_0 , определенного для всех полиномов из R^* . Этот функционал f_0 обладает следующими свойствами: $f_0(P^2) > 0$ для всех $P \neq 0$ из R и $f_0(\tilde{P}_{6,2}) < 0$. Для f_0 проблема моментов неразрешима.

Таким образом, доказана следующая теорема:

Теорема 2. Существует строго положительный функционал, для которого проблема моментов неразрешима.

Заметим, что f_0 можно считать нормированным, т. е. можно считать $f_0(1) = 1$.

Рассмотрим теперь проблему моментов для пары матриц (A, B) . Под проблемой моментов для пары (A, B) независимых перестановочных матриц Якоби понимается проблема моментов для порожденного этой парой функционала.

Обозначим через (A_0, B_0) какую-нибудь пару, порождающую функционал f_0 . Тогда проблема моментов для пары (A_0, B_0) неразрешима.

Пусть (A, B) — пара независимых перестановочных матриц Якоби; H — порождаемое ею пространство; \bar{A} и \bar{B} — замыкания в H линейных операторов, определяемых в базисе $\{E_k\}_{k=1}^\infty$ соответственно матрицами A и B . Тогда \bar{A} и \bar{B} — симметрические замкнутые операторы, формально перестановочные на всюду плотном в пространстве H множестве.

Известно следующее достаточное условие разрешимости проблемы моментов: если существует расширение H^+ пространства H , в котором \bar{A} и \bar{B} могут быть расширены для гипермаксимальных перестановочных операторов, то проблема моментов для пары (A, B) разрешима. Очевидно, что операторы \bar{A}_0 и \bar{B}_0 не могут быть расширены до гипермаксимальных перестановочных операторов ни при каком расширении пространства.

Таким образом, доказана следующая теорема:

Теорема 3. *Существуют два симметрических замкнутых оператора, формально перестановочных на всюду плотном в пространстве H множестве, таких, что они не могут быть расширены до гипермаксимальных перестановочных операторов ни при каком расширении пространства.*

Достаточное условие разрешимости проблемы моментов дает теорема 4.

Теорема 4. *Если матрица A ограниченная, то проблема моментов для пары (A, B) имеет решение.*

Если, кроме того, оператор \bar{B} гипермаксимальный, то решение единственно. Если \bar{B} не гипермаксимальный оператор, то проблема моментов имеет бесконечное множество решений.

В доказательстве этой теоремы использованы достаточные условия существования перестановочных гипермаксимальных расширений у пары симметрических операторов, принадлежащие М. С. Лифшицу⁽³⁾.

Выражаю благодарность И. М. Гельфанду за помощь и советы при выполнении этой работы.

Липецкий государственный
педагогический институт

Поступило
16 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. Ахизер, Усп. матем. наук, 9, 126 (1941). ² D. Hilbert, Math. Ann., 32 (1888). ³ М. С. Л и ф ш и ц, О зеркально сопряженных и самосопряженных расширениях симметрических операторов, образующих простую систему, и о некоторых их применениях, Докторская диссертация, Байрам-Али, 1944.

В. К. ЗАХАРОВ

ПЕРВАЯ КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ УРАВНЕНИЙ
ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ТИПА ВТОРОГО И ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКОВ,
ВЫРОЖДАЮЩИХСЯ ИЛИ ИМЕЮЩИХ ОСОБЕННОСТИ
В КОНЕЧНОМ ЧИСЛЕ ВНУТРЕННИХ ТОЧЕК ОБЛАСТИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 8 X 1958)

Рассматривается первая краевая задача для уравнений

$$L_1 u \equiv \frac{\partial}{\partial x} \left(b_{11} \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(b_{12} \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(b_{12} \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(b_{22} \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \\ + b_1 \frac{\partial u}{\partial x} + b_2 \frac{\partial u}{\partial y} + b_0 u = h_1, \quad (1)$$

$$Lu \equiv - \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(a_{1111} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(a_{1212} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(a_{2222} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + \right. \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(a_{1112} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(a_{1112} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(a_{1222} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right) + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(a_{1222} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \left. \right\} + a_{111} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} + a_{112} \frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \partial y} + a_{122} \frac{\partial^3 u}{\partial x \partial y^2} + a_{222} \frac{\partial^3 u}{\partial y^3} + \\ + a_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2a_{12} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + a_{22} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + a_1 \frac{\partial u}{\partial x} + a_2 \frac{\partial u}{\partial y} + a_0 u = h \quad (2)$$

эллиптического типа с двумя независимыми переменными, вырождающихся или имеющих особенности в конечном числе внутренних точек области. Уравнения рассматриваются в конечной области D' , ограниченной замкнутой кривой Γ' , для которой имеют место теоремы вложения С. Л. Соболева ⁽¹⁾. Для простоты изложения будем считать, что уравнения вырождаются в начале координат и что полная граница есть $\Gamma = \Gamma' + (0, 0)$. Обозначим $[u, v] = \iint_{D'} uv \, dx \, dy$, а через $L_D^2(\sigma)$, $\sigma = \sigma(x, y)$, $(x, y) \in D'$, пространство функций, суммируемых в квадрате по области D' : $[\sigma u, u] < +\infty$.

1. Пусть на коэффициенты уравнения (1) наложены следующие ограничения:

$$c_1^2 r^\alpha \leq b_{11} \leq C_1^2 r^\alpha, \quad c_2^2 r^\alpha \leq b_{22} \leq C_2^2 r^\alpha, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2};$$

$r^{-\alpha} b$, $r^{-\alpha} b_{12}$, $r^{-\alpha} b_{22}$ непрерывны в $\bar{D}' = D' \cup \Gamma$, если $\alpha < 0$, и b_{11} , b_{12} , b_{22} непрерывны в \bar{D}' , если $\alpha > 0$; b_{11} , b_{12} , b_{22} , b_1 , b_2 непрерывно дифференцируемы в $D'^\delta = D' \cap (r \geq \delta)$, где $\delta > 0$ и любое; b_0 непрерывен в D'^δ .

В каждой точке области \bar{D}'

$$B_1(\xi, \eta; x, y) \equiv b_{11}\xi^2 + b_{12}\xi\eta + b_{22}\eta^2 \geq 0 \text{ при } \xi^2 + \eta^2 > 0,$$

причем знак равенства достигается в точке $(0, 0)$ и лишь при $\alpha > 0$.

Предположим также, что для любых ξ, η

$$0 \leq (\xi^2 + \eta^2) r^\alpha \leq C^2 B_1(\xi, \eta; x, y), \quad \alpha \geq 0,$$

а при $\alpha > 0$ в некоторой окрестности точки $(0, 0)$ имеет место неравенство

$$b_1 x + b_2 y \geq -c^2 r^\alpha (\ln |\ln r|)^{-\varepsilon_1},$$

где $\varepsilon_1 > 0$ и любое.

Первая краевая задача для уравнения (1) с однородными граничными условиями ставится следующим образом: ищется обобщенное решение уравнения (1), в случае $\alpha < 0$ обращающееся в нуль на $\Gamma = \Gamma' + (0, 0)$, в случае $\alpha > 0$ обращающееся в нуль на Γ' . При $\alpha > 0$ никаких условий в точке $(0, 0)$ не задается. Вводятся ⁽²⁾ пространство $\dot{\Omega}$ и пространство \dot{R} с метрикой, заданной через скалярное произведение

$$\{Gu, Gv\} = \iint_{D'} \left[b_{11} \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{b_{12}}{2} \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{b_{12}}{2} \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} + b_{22} \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial y} \right] dx dy.$$

На основании теорем вложения, доказанных в заметке ⁽²⁾, функции $u \in \dot{\Omega}$ удовлетворяют требуемым граничным условиям. Обращение в нуль на Γ' понимается в среднем.

При сформулированных выше условиях под обобщенным решением первой краевой задачи для уравнения (1) в случаях $\alpha < 0$ и $\alpha > 0$ понимается такая функция $u \in \dot{\Omega}$, что для любой функции $v \in \dot{\Omega}$ и обращающейся в нуль в некоторой окрестности точки $(0, 0)$ выполнено интегральное соотношение

$$[h_1, v] = -\{Gu, Gv\} - \left[u, b_1 \frac{\partial v}{\partial x} + b_2 \frac{\partial v}{\partial y} \right] + \left[(b_0 - \frac{\partial b_1}{\partial x} - \frac{\partial b_2}{\partial y}) u, v \right].$$

Теорема 1. Если, кроме перечисленных выше условий, при $\alpha < 0$, в некоторой окрестности точки $(0, 0)$ выполнено условие

$$b_1 x + b_2 y \geq -c^2 r^\alpha$$

и в обоих случаях ($\alpha \geq 0$) для каждой точки из области D'

$$b_0 - \frac{1}{2} \frac{\partial b_1}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial b_2}{\partial y} \leq 0,$$

то первая краевая задача в указанной выше постановке, имеет единственное для любой правой части $h_1(x, y) \in L_{D'}^2(\sigma^{-1})$, где σ — весовая функция, определенная в теоремах вложения ⁽²⁾.

2. Пусть коэффициенты уравнения (2) удовлетворяют условиям:

$$c_1^2 r^\alpha \leq a_{1111} \leq C_1^2 r^\alpha, \quad c_2^2 r^\alpha \leq a_{2222} \leq C_2^2 r^\alpha, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2};$$

$a_{1111}, a_{1112}, a_{1212}, a_{1222}, a_{2222}$ непрерывны в \bar{D}' , если $\alpha > 0$, и $r^{-\alpha} a_{1111}, r^{-\alpha} a_{1112}, r^{-\alpha} a_{1212}, r^{-\alpha} a_{1222}, r^{-\alpha} a_{2222}$ непрерывны в \bar{D}' , если $\alpha < 0$; $a_{1111}, a_{1112}, a_{1212}, a_{1222}, a_{2222}, a_{11}, a_{12}, a_{22}$ дважды непрерывно дифференцируемы в D'^8 ; $a_{111}, a_{112}, a_{122}, a_{222}$ трижды непрерывно дифференцируемы в D'^8 ; a_1, a_2 непрерывно дифференцируемы в D'^8 и a_0 непрерывен в D'^8 . В каждой точке области \bar{D}'

$$A^4(\xi_1, \xi_2; x, y) \equiv a_{1111}\xi_1^4 + a_{1212}\xi_1^2\xi_2^2 + a_{2222}\xi_2^4 + a_{1112}\xi_1^3\xi_2 + a_{1222}\xi_1\xi_2^3 \geq 0$$

при $\xi_1^2 + \xi_2^2 > 0$ в случае $\alpha > 0$, причем знак равенства достигается лишь в точке $(0, 0)$, и $r^{-\alpha} A^4(\xi_1, \xi_2; x, y) > 0$ при $\xi_1^2 + \xi_2^2 > 0$ в случае $\alpha < 0$.

Теорема 2. а) Пусть при $\alpha > 0$ для любых действительных чисел $\xi_1, \xi_2, \xi_1^2 + \xi_2^2 > 0$, форма $A^4(\xi_1, \xi_2; x, y) \geq 0$ для всех $(x, y) \in \bar{D}'$, где знак равенства достигается лишь в точке $(0, 0)$. Сделаем замену $\xi_1^2 = \xi_{11}, \xi_1 \xi_2 = \xi_{12}, \xi_2^2 = \xi_{22}$. Тогда существует достаточно гладкая функция $\lambda = \lambda(x, y)$ такая, что для всех $(x, y) \in \bar{D}'$ форма

$$B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y) \equiv A^2(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y) + \lambda(\xi_{12}^2 - \xi_{11}\xi_{22}) \equiv$$

$$\equiv a_{1111}\xi_{11}^2 + (a_{1212} + \lambda)\xi_{12}^2 + a_{2222}\xi_{22}^2 + a_{1112}\xi_{11}\xi_{12} + a_{1222}\xi_{12}\xi_{22} - \lambda\xi_{11}\xi_{22} \geq 0$$

при $\xi_{11}^2 + \xi_{12}^2 + \xi_{22}^2 > 0$; $\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}$ — любые действительные числа, причем знак равенства может достигаться лишь в точке $(0, 0)$.

б) При $\alpha < 0$ из положительной определенности формы $r^{-\alpha} A^4(\xi_1, \xi_2; x, y)$ при $(x, y) \in \bar{D}'$ следует положительная определенность формы

$$r^{-\alpha} B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y) \equiv r^{-\alpha} A^2(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y) + \lambda_1(\xi_{12}^2 - \xi_{11}\xi_{22}),$$

где $\lambda_1 = \lambda_1(x, y)$ — достаточно гладкая функция и $(x, y) \in \bar{D}'$.

Вводятся $(^2)$ пространство $\dot{\Omega}_1$ и пространство \dot{R}_1 с метрикой, заданной через скалярное произведение

$$\begin{aligned} \{Gu, Gv\} = \iint_{D'} & \left[a_{1111} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + (a_{1212} + \lambda) \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + a_{2222} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \right. \\ & + \frac{a_{1112}}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{a_{1112}}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{a_{1222}}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{a_{1222}}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \\ & \left. - \frac{\lambda}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} - \frac{\lambda}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right] dx dy, \end{aligned}$$

что возможно в силу теоремы 2. Здесь и далее при $\alpha < 0$ $\lambda = r^\alpha \lambda_1$.

Будем предполагать, что для любых $\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}$

$$(\xi_{11}^2 + \xi_{12}^2 + \xi_{22}^2) r^\alpha \leq c_2 B(\xi_{11}, \xi_{12}, \xi_{22}; x, y), \quad c_3^2 r^\alpha \leq a_{1212} + \lambda \leq C_3^2 r^\alpha.$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} N_1 &= a_1 - \frac{\partial a_{11}}{\partial x} - \frac{\partial a_{12}}{\partial y} + \frac{\partial^2 a_{111}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 a_{112}}{\partial x \partial y}, \quad N_2 = a_2 - \frac{\partial a_{22}}{\partial y} - \frac{\partial a_{12}}{\partial x} + \frac{\partial^2 a_{222}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 a_{122}}{\partial x \partial y} \\ M_1 &= 2 \frac{\partial a_{111}}{\partial x} + \frac{\partial a_{112}}{\partial y} - \bar{a}_{11}, \quad M_2 = 2 \frac{\partial a_{222}}{\partial y} + \frac{\partial a_{122}}{\partial x} - \bar{a}_{22}, \\ M_{12} &= \frac{\partial a_{123}}{\partial x} - \bar{a}_{12}, \quad M_{21} = \frac{\partial a_{123}}{\partial y} - \bar{a}_{12}, \end{aligned}$$

$$\text{где } \bar{a}_{11} = a_{11} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial y^2}, \quad \bar{a}_{12} = a_{12} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x \partial y}, \quad \bar{a}_{22} = a_{22} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}.$$

Первая краевая задача с однородными граничными условиями ставится следующим образом:

При $\alpha < 0$ ищется обобщенное решение уравнения (2), обращающееся в нуль на $\Gamma = \Gamma' + (0, 0)$ вместе с первыми производными.

Если при $\alpha > 0$ в некоторой окрестности точки $(0, 0)$ выполнено либо

$$\begin{aligned} N_1 x + N_2 y &\geq -c^2 r^{\alpha-2} (\ln |\ln r|)^{-\varepsilon_1} \text{ для } \alpha \neq 2, \\ N_1 x + N_2 y &\geq -c^2 |\ln r|^{-1} (\ln |\ln r|)^{-\varepsilon_1} \text{ для } \alpha = 2, \end{aligned} \quad (3)$$

где ε_1 — любое положительное число, либо

$$\begin{aligned} a_{112} y \leq 0, \quad \begin{vmatrix} a_{112} & a_{122} \\ a_{122} & 3a_{222} \end{vmatrix} \geq 0, \quad y \begin{vmatrix} a_{112} & a_{122} & M_{12} \\ a_{122} & 3a_{222} & M_2 \\ M_{12} & M_2 & -N_2 \end{vmatrix} \leq 0, \\ a_{111} x \leq 0, \quad \begin{vmatrix} 3a_{111} & a_{112} \\ a_{112} & a_{122} \end{vmatrix} \geq 0, \quad x \begin{vmatrix} 3a_{111} & a_{112} & M_1 \\ a_{112} & a_{122} & M_{21} \\ M_1 & M_{21} & -N_1 \end{vmatrix} \leq 0, \end{aligned}$$

причем знак равенства в (4) может достигаться лишь в точке $(0, 0)$, то при $0 \leq \alpha < 2$ ищется обобщенное решение уравнения (2), обращающееся в нуль на $\Gamma = \Gamma' + (0, 0)$, производная по нормали которого обращается в нуль на Γ' ; при $\alpha \geq 2$ ищется обобщенное решение уравнения (2), обращающееся в нуль на Γ' вместе с производной по нормали, в точке $(0, 0)$ никаких условий не задается. Заметим, что требуемым граничным условиям удовлетворяют функции $u \in \dot{\Omega}_1$ $(^2)$. Обращение функций и их производных в нуль на Γ' понимается в среднем.

При сформулированных выше условиях под обобщенным решением первой краевой задачи для уравнения (2) при $\alpha < 0$ и при $\alpha > 0$ понимается такая функция $u \in \dot{\Omega}_1$, что для любой функции $v \in \dot{\Omega}_1$ и обращаю-

щейся в нуль в некоторой окрестности точки $(0, 0)$ выполнено интегральное соотношение

$$\begin{aligned} [h, v] = & -\{Gu, Gv\} + \left[\frac{\partial u}{\partial x}, a_{111} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + a_{112} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \right] + \\ & + \left[\frac{\partial u}{\partial x}, \left(2 \frac{\partial a_{111}}{\partial x} + \frac{\partial a_{112}}{\partial y} - \bar{a}_{11} \right) \frac{\partial v}{\partial x} + \left(\frac{\partial a_{112}}{\partial x} - \bar{a}_{12} \right) \frac{\partial v}{\partial y} \right] + \\ & + \left[\frac{\partial u}{\partial y}, \left(2 \frac{\partial a_{222}}{\partial y} + \frac{\partial a_{122}}{\partial x} - \bar{a}_{22} \right) \frac{\partial v}{\partial y} + \left(\frac{\partial a_{122}}{\partial y} - \bar{a}_{12} \right) \frac{\partial v}{\partial x} \right] + \\ & + \left[\frac{\partial u}{\partial x}, \left(\frac{\partial^2 a_{111}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 a_{112}}{\partial x \partial y} - \frac{\partial a_{11}}{\partial x} - \frac{\partial a_{12}}{\partial y} \right) v \right] + \left[\frac{\partial u}{\partial y}, a_{222} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + a_{122} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \right] + \\ & + \left[\frac{\partial u}{\partial y}, \left(\frac{\partial^2 a_{222}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 a_{122}}{\partial x \partial y} - \frac{\partial a_{22}}{\partial y} - \frac{\partial a_{12}}{\partial x} \right) v \right] + \left[u, \left(a_0 - \frac{\partial a_1}{\partial x} - \frac{\partial a_2}{\partial y} \right) v \right] - \\ & - \left[u, a_1 \frac{\partial v}{\partial x} + a_2 \frac{\partial v}{\partial y} \right]. \end{aligned}$$

Теорема 3. Пусть, кроме перечисленных выше условий, в некоторой окрестности точки $(0, 0)$ при $\alpha < 0$ выполнено либо

$$N_1 x + N_2 y \geq -c^2 r^{\alpha-2}, \quad |M_1 x + M_{12} y| + |M_2 y + M_{21} x| \leq c_1^2 r^{\alpha-1},$$

$$|a_{111}| + |a_{112}| + |a_{122}| + |a_{222}| \leq c_2^2 r^{\alpha-1}, \quad (5)$$

либо (5) и (4), а при $\alpha > 0$ либо (3),

$$\begin{aligned} |a_{111}| + |a_{112}| + |a_{122}| + |a_{222}| & \leq c^2 r^{\alpha-1} (\ln |\ln r|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } \alpha \neq 2, \\ |a_{111}| + |a_{112}| + |a_{122}| + |a_{222}| & \leq c^2 r |\ln r|^{-1} (\ln |\ln r|)^{-\varepsilon_2} && \text{при } \alpha = 2; \\ |M_1 x + M_{12} y| + |M_2 y + M_{21} x| & \leq c_1^2 r^{\alpha-1} (\ln |\ln r|)^{-\varepsilon_1} && \text{при } \alpha \neq 2, \\ |M_1 x + M_{12} y| + |M_2 y + M_{21} x| & \leq c_1^2 r |\ln r|^{-1} (\ln |\ln r|)^{-\varepsilon_2} && \text{при } \alpha = 2, \end{aligned} \quad (6)$$

либо (4) и (6), где $\varepsilon_1 > 0$ и любое. Если, кроме того, во всех случаях ($\alpha \geq 0$) для любой точки из области D' будет выполнено

$$\begin{aligned} a_0 - \frac{1}{2} \frac{\partial a_1}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial a_2}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 a_{11}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 a_{12}}{\partial x \partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 a_{22}}{\partial y^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 a_{111}}{\partial x^3} - \\ - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 a_{112}}{\partial x^2 \partial y} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 a_{122}}{\partial x \partial y^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 a_{222}}{\partial y^3} \leq 0, \\ \frac{3}{2} \frac{\partial a_{111}}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial a_{112}}{\partial y} - \bar{a}_{11} \leq 0, \quad \frac{3}{2} \frac{\partial a_{222}}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial a_{122}}{\partial x} - \bar{a}_{22} \leq 0, \\ \left(\frac{3}{2} \frac{\partial a_{111}}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial a_{112}}{\partial y} - \bar{a}_{11} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{\partial a_{222}}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial a_{122}}{\partial x} - \bar{a}_{22} \right) - \\ - \left(\frac{1}{2} \frac{\partial a_{112}}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial a_{122}}{\partial y} - \bar{a}_{12} \right)^2 \geq 0, \end{aligned}$$

то первая краевая задача в указанной выше постановке имеет единственное решение для любой правой части $h \in L^2_D(\sigma_0^{-1})$, где σ_0 — весовая функция, определенная в теоремах вложения (2).

Доказательство теорем 1 и 3 проводится функциональным методом, как в работе М. И. Вишика (3).

Пользуюсь случаем выразить благодарность акад. С. Л. Соболеву, под руководством которого была написана настоящая работа.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
3 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ² В. К. Захаров, ДАН, 114, № 5 (1957). ³ М. И. Вишик, Матем. сборн., 35 (77), 513 (1954).

Г. КАНГРО и С. БАРОН

МНОЖИТЕЛИ СУММИРУЕМОСТИ ДЛЯ ДВОЙНЫХ РЯДОВ, СУММИРУЕМЫХ МЕТОДОМ ЧЕЗАРО

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 3 XII 1958)

В то время как для нахождения множителей сходимости двойных рядов существуют некоторые общие методы ^(2,3), соответствующие множители суммируемости* до сих пор не изучены даже в случае конкретных методов суммирования. Цель настоящей заметки — установить необходимые и достаточные условия для множителей суммируемости двойных рядов в случае метода суммирования Чезаро. Точнее, рассматривается следующая проблема: каким условиям должна удовлетворять двойная последовательность $\{\varepsilon_{mn}\}$, чтобы для любого $C_r^{\alpha, \beta}$ -суммируемого (или $C_b^{\alpha, \beta}$ -суммируемого, или $C^{\alpha, \beta}$ -ограниченного) ряда $\sum_{m, n=0}^{\infty} u_{mn}$ ряд $\sum_{m, n=0}^{\infty} \varepsilon_{mn} u_{mn}$ был суммируем методом C_{γ}^{δ} (или C_b^{δ} , или C_{γ}^{δ}). При этом предполагается, что α, β — целые и γ, δ — произвольные вещественные числа, удовлетворяющие условию $0 \leq \gamma, \delta \leq \alpha, \beta$.

Поставленную проблему нетрудно свести к исследованию некоторого матричного преобразования двойной последовательности в двойную последовательность. Это преобразование должно удовлетворять известным условиям Гамильтона ⁽⁵⁾, соответственно изучаемому типу множителей суммируемости. Получаемые таким образом условия, являющиеся необходимыми и достаточными для того, чтобы ε_{mn} были множителями суммируемости рассматриваемых типов, оказываются, однако, неэффективными в том смысле, что их практически трудно проверять.

В работе ⁽¹⁾ даны необходимые условия для множителей суммируемости двойных рядов относительно довольно широкого класса методов суммирования. Из этих условий в случае метода суммирования Чезаро без труда можно вывести более эффективные необходимые условия. Оказывается, что найденные таким образом необходимые условия влекут за собой неэффективные условия, о которых шла речь выше, и являются тем самым и достаточными для множителей суммируемости соответственных типов.

Доказательство последнего утверждения требует довольно затруднительных вычислений, при которых существенную роль играют следующие обобщения известной леммы Андерсена ⁽⁴⁾ на двойные ряды.

Лемма 1. Если при $\alpha, \beta \geq 0$ выполнены условия

$$\sum_{m, n=0}^{\infty} (m+1)^{\alpha} (n+1)^{\beta} |\Delta_{mn}^{\alpha+1, \beta+1} \varepsilon_{mn}| < \infty; \quad (1)$$

$$\varepsilon_{mn} = O(1), \quad (2)$$

* В настоящей заметке мы придерживаемся определений и обозначений, использованных в ⁽²⁾. При этом множители суммируемости второго рода заметки ⁽²⁾ называются просто множителями суммируемости, а метод суммирования Чезаро порядка α, β обозначается через $C^{\alpha, \beta}$ вместо C в ⁽²⁾.

то имеем:

$$\sum_{m, n=0}^{\infty} (m+1)^k (n+1)^l |\Delta_{mn}^{k+1, l+1} \varepsilon_{mn}| < \infty \quad (-1 < k, l \leq \alpha, \beta);$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} (m+1)^k |\Delta_{mn}^{k+1, l} \varepsilon_{mn}| = O[(n+1)^{-l}] \quad (-1 < k \leq \alpha, 0 < l \leq \beta);$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+1)^l |\Delta_{mn}^{k, l+1} \varepsilon_{mn}| = O[(m+1)^{-k}] \quad (0 < k \leq \alpha, -1 < l \leq \beta);$$

$$\Delta_{mn}^{k, l} \varepsilon_{mn} = O[(m+1)^{-k} (n+1)^{-l}] \quad (0 < k, l \leq \alpha, \beta).$$

Лемма 2. Если при $\alpha, \beta \geq 0$ выполнены условия (1), (2) и

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} \varepsilon_{mn} &= 0 \quad (m = 0, 1, \dots); \\ \lim_{m \rightarrow \infty} \varepsilon_{mn} &= 0 \quad (n = 0, 1, \dots), \end{aligned} \quad (3)$$

то при $0 \leq k, l \leq \alpha, \beta$ имеем:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n+1)^l \sum_{m=0}^{\infty} (m+1)^k |\Delta_{mn}^{k+1, l} \varepsilon_{mn}| = 0;$$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (m+1)^k \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)^l |\Delta_{mn}^{k, l+1} \varepsilon_{mn}| = 0;$$

$$r - \lim_{m, n \rightarrow \infty} (m+1)^k (n+1)^l \Delta_{mn}^{k, l} \varepsilon_{mn} = 0.$$

Описанным способом можно доказать следующие теоремы.

Теорема 1. Для того чтобы величины ε_{mn} были множителями суммируемости типов: а) $(C_r^{\alpha, \beta}, C_r^{\gamma, \delta})$, б) $(C_r^{\alpha, \beta}, C_b^{\gamma, \delta})$, в) $(C_r^{\alpha, \beta}, C_r^{\gamma, \delta})$, необходимы и достаточны условия (1) и

$$\begin{aligned} \varepsilon_{mn} &= O[(m+1)^{\gamma-\alpha} (n+1)^{\delta-\beta}] \quad (m, n = 0, 1, \dots); \\ \sum_{m=0}^{\infty} (m+1)^{\alpha} |\Delta_m^{\alpha+1} \varepsilon_{mn}| &= O[(n+1)^{\delta-\beta}] \quad (n = 0, 1, \dots); \\ \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)^{\beta} |\Delta_n^{\beta+1} \varepsilon_{mn}| &= O[(m+1)^{\gamma-\alpha}] \quad (m = 0, 1, \dots). \end{aligned} \quad (4)$$

Теорема 2. Для того чтобы величины ε_{mn} были множителями суммируемости типов: а) $(C_b^{\alpha, \beta}, C_r^{\gamma, \delta})$, б) $(C_b^{\alpha, \beta}, C_b^{\gamma, \delta})$, в) $(C_b^{\alpha, \beta}, C_r^{\gamma, \delta})$, необходимы и достаточны все условия теоремы 1 и, кроме них, в случаях а) и б) условия:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n+1)^{\beta-\delta} \Delta_m^{\alpha+1} \varepsilon_{mn} = 0 \quad (m = 0, 1, \dots);$$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (m+1)^{\alpha-\gamma} \Delta_n^{\beta+1} \varepsilon_{mn} = 0 \quad (n = 0, 1, \dots),$$

а в случае в) условия

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n+1)^{\beta-\delta} \varepsilon_{mn} = 0 \quad (m = 0, 1, \dots);$$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (m+1)^{\alpha-\gamma} \varepsilon_{mn} = 0 \quad (n = 0, 1, \dots).$$

Теорема 3. Для того чтобы величины ε_{mn} были множителями суммируемости типов: а) $(C_{\delta}^{\alpha, \beta}, C_{\gamma}^{\gamma, \delta})$, б) $(C_{\delta}^{\alpha, \beta}, C_b^{\gamma, \delta})$, в) $(C_{\delta}^{\alpha, \beta}, C_r^{\gamma, \delta})$, необходимы и достаточны условия (1) и

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n+1)^{\beta-\delta} \sum_{m=0}^{\infty} (m+1)^{\alpha} |\Delta_m^{\alpha+1} \varepsilon_{mn}| = 0, \quad (5)$$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (m+1)^{\alpha-\gamma} \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)^{\beta} |\Delta_n^{\beta+1} \varepsilon_{mn}| = 0,$$

$$\lim_{m, n \rightarrow \infty} (m+1)^{\alpha-\gamma} (n+1)^{\beta-\delta} \varepsilon_{mn} = 0. \quad (6)$$

Замечание. Если $\delta = \beta$, то можем: 1) в теореме 1 требовать выполнения условия (4) лишь для $n = 0$; 2) в теореме 2 отбросить условие (4); 3) в теореме 3 условие (5) заменить условием (3).

Аналогичные упрощения можем сделать и при $\gamma = \alpha$.

Если одновременно $\gamma = \alpha$ и $\delta = \beta$, то в теореме 3 можем, кроме указанных упрощений, условие (6) заменить условием (2).

Из указанных результатов легко вывести соответственные теоремы Харди ⁽⁷⁾, Кошима ⁽⁸⁾, Гамильтона ⁽⁶⁾, Мура ⁽³⁾ и Кангро ^(1, 2) для множителей сходимости. При этом результаты работ ⁽¹⁻³⁾ мы получаем лишь частично, ибо в них исходят из более общих предположений: в ⁽³⁾ α и β — любые комплексные числа, вещественные части которых положительны, а в ^(1, 2) $0 \leq \alpha, \beta \leq 1$.

Пример. Величины $(m+1)^{-s} (n+1)^{-t}$ ($s, t \neq 0$) тогда и только тогда являются множителями суммируемости типов $(C_r^{\alpha, \beta}, C_{\gamma}^{\gamma, \delta})$, $(C_r^{\alpha, \beta}, C_b^{\gamma, \delta})$ и $(C_r^{\alpha, \beta}, C_r^{\gamma, \delta})$, если $s, t \geq \alpha - \gamma, \beta - \delta$, и остальных рассмотренных выше 6 типов, если $s, t > \alpha - \gamma, \beta - \delta$.

Тартуский государственный
университет

Поступило
31 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Ф. Кангро, Уч. зап. Тартуск. гос. унив., 46, 13 (1957). ² Г. Ф. Кангро, ДАН, 107, № 5, 629 (1956). ³ C. N. Moore, Summable Series and Convergence Factors, 1938. ⁴ A. F. Andersen, Studier over Cesaro's Summabilitets-Metode, 1921. ⁵ H. J. Hamilton, Duke Math. J., 2, 42 (1936). ⁶ H. J. Hamilton, Bull. Am. Math. Soc., 42, 283 (1936). ⁷ G. H. Hardy, Proc. Cambr. Phil. Soc., 19, 92 (1917). ⁸ Т. Кожима, Tôhoku Math. J., 17, 219 (1920).

Академик А. Н. КОЛМОГОРОВ

ОБ ЭНТРОПИИ НА ЕДИНИЦУ ВРЕМЕНИ КАК МЕТРИЧЕСКОМ ИНВАРИАНТЕ АВТОМОРФИЗМОВ

В. А. Рохлин указал мне, что доказательство теоремы 2 моей заметки (1) молчаливо использует такое допущение.

Из $\mathcal{M}_1 \supseteq \mathcal{M}_2 \supseteq \dots \supseteq \mathcal{M}_n \supseteq \dots$, $\bigcap_n \mathcal{M}_n = \mathfrak{N}$ вытекает $\bigcap_n (\mathfrak{B} \vee \mathcal{M}_n) = \mathfrak{B}$.

В. А. Рохлин построил пример, показывающий, что теорема 2 заметки (1) ошибочна*. Вместе с ней теряют смысл и теоремы 3 и 4.

В этой заметке я показываю, что в дискретном случае (для автоморфизмов) число h в примерах § 3 является все же инвариантом соответствующих автоморфизмов. Общее определение этого инварианта примыкает непосредственно к определению энтропии по Шеннону. Такой подход к делу был развит мной еще до написания заметки (1). Лишь с целью овладения непрерывным случаем (потоками) этот подход к делу был заменен более сложным, изложенным в заметке (1).

Во всей настоящей заметке сохраняются определения и обозначения заметки (1). Для любой замкнутой подалгебры \mathcal{M}_0 алгебры \mathfrak{S} положим

$$\mathcal{M}_t = S_t \mathcal{M}_0, \quad \mathcal{M}_{s,t} = \bigvee_{s < u \leq t} \mathcal{M}_u, \quad \mathfrak{S}(\mathcal{M}_0) = \bigvee_t \mathcal{M}_t.$$

Если выполнено условие

$$\mathfrak{S}(\mathcal{M}_0) = \mathfrak{S} \tag{A}$$

(далее $\mathcal{M}_0 \in A$), то задание \mathcal{M}_0 доставляет реализацию системы автоморфизмов S_t в виде стационарного случайного процесса, где «случайными событиями», наблюдаемыми в момент времени t , считаются элементы алгебры \mathcal{M}_t . Хорошо известна (см., например, (3)):

* С любезного согласия В. А. Рохлина привожу здесь этот пример. Пусть \mathfrak{G}^m — аддитивная группа чисел вида $\alpha m^{-\beta}$ (m — натуральное, α — целое, β — неотрицательное целое число). Обозначим через U автоморфизм группы \mathfrak{G}^6 , состоящий в делении на 6, через M — группу характеров группы \mathfrak{G}^6 и через T — автоморфизм группы M , сопряженный с U . Подгруппы \mathfrak{G}^2 , \mathfrak{G}^3 группы \mathfrak{G}^6 удовлетворяют очевидным соотношениям

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}^2 \subset U\mathfrak{G}^2, \quad \bigvee_n U^n \mathfrak{G}^2 &= \mathfrak{G}^6, \quad \bigcap_n U^n \mathfrak{G}^2 = 0, \\ \mathfrak{G}^3 \subset U\mathfrak{G}^3, \quad \bigvee_n U^n \mathfrak{G}^3 &= \mathfrak{G}^6, \quad \bigcap_n U^n \mathfrak{G}^3 = 0. \end{aligned}$$

Следовательно, определяемые ими подалгебры \mathfrak{G}^2 , \mathfrak{G}^3 алгебры \mathfrak{S} измеримых множеств пространства M удовлетворяют условиям квазирегулярности. Между тем, \mathfrak{G}^2 имеет в $U\mathfrak{G}^2$ индекс 3, а \mathfrak{G}^3 имеет в $U\mathfrak{G}^3$ индекс 2, так что

$$MH(T\mathfrak{G}^2 | \mathfrak{G}^2) = \lg 3, \quad MH(T\mathfrak{G}^3 | \mathfrak{G}^3) = \lg 2.$$

Здесь как раз

$$\bigcap_n (\mathfrak{G}^2 \vee T^n \mathfrak{G}^3) \neq \mathfrak{G}^2, \quad \bigcap_n (\mathfrak{G}^3 \vee T^n \mathfrak{G}^2) \neq \mathfrak{G}^3.$$

Теорема 1*. Для любой замкнутой подалгебры существует предел $0 \leq h \leq \infty$)

$$h(\mathcal{U}_0) = \lim_{t-s \rightarrow \infty} H(\mathcal{U}_{s,t}).$$

Лемма 1. Если $h(\mathcal{U}_0) < \infty$ и $\mathcal{U}'_0 \in A$, то

$$h(\mathcal{U}_0) \leq h(\mathcal{U}'_0).$$

Для доказательства заметим, что в силу (A)

$$\bigvee_n \mathcal{U}'_{-n,n} = \mathcal{G}$$

и в силу (ε) из (1) для любого $\varepsilon > 0$ можно найти такое n , что

$$I(\mathcal{U}_0, \mathcal{U}'_{-n,n}) \geq H(\mathcal{U}_0) - \varepsilon,$$

т. е.

$$MH(\mathcal{U}_0 | \mathcal{U}'_{-n,n}) = H(\mathcal{U}_0) - I(\mathcal{U}_0, \mathcal{U}'_{-n,n}) \leq \varepsilon,$$

$$MH(\mathcal{U}_{s,t} | \mathcal{U}'_{s-n,t+n}) \leq \sum_{s < u \leq t} MH(\mathcal{U}_u | \mathcal{U}'_{u-n,u+n}) \leq (t-s)\varepsilon.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} H(\mathcal{U}_{s,t}) &\leq I(\mathcal{U}_{s,t}, \mathcal{U}'_{s-n,t+n}) + MH(\mathcal{U}_{s,t} | \mathcal{U}'_{s-n,t+n}) \leq \\ &\leq H(\mathcal{U}'_{s-n,t+n}) + (t-s)\varepsilon, \end{aligned}$$

или, после деления на $t-s$ и перехода к пределу при $t-s \rightarrow \infty$:

$$h(\mathcal{U}_0) \leq h(\mathcal{U}'_0) + \varepsilon.$$

Так как $\varepsilon > 0$ произвольно, то лемма доказана.

Из леммы 1 непосредственно вытекает:

Теорема 2*. Если $\mathcal{U}_0 \in A$, $\mathcal{U}'_0 \in A$ и $h(\mathcal{U})$, $h(\mathcal{U}'_0)$ конечны, то

$$h(\mathcal{U}_0) = h(\mathcal{U}'_0).$$

Теоремы 1* и 2* аналогичны теоремам 1 и 2 заметки (1). Полагая

$$h_1(T) = \inf_{\mathcal{U}_0 \in A} h(\mathcal{U}_0),$$

мы видим, что h_1 равно ∞ , если $h(\mathcal{U}_0) = \infty$ для всех $\mathcal{U}_0 \in A$; если же существуют $\mathcal{U}_0 \in A$ с конечным $h(\mathcal{U}_0)$, то значение $h(\mathcal{U}_0)$ для всех таких \mathcal{U}_0 одно и то же, этому общему значению конечных $h(\mathcal{U}_0)$ и равняется $h_1(T)$. Из теоремы 2* (а в случае бесконечного h непосредственно из леммы 1) легко вывести, что в примерах § 3 заметки (1) с

$$h = - \sum p_i \log p_i$$

инвариант h_1 равен h .

Примечание при корректуре.

1. Недавно Я. Синаю удалось перенести введенное им в (2) определение энтропии на потоки таким образом, что энтропия инварианта по отношению к «изоморфизмам по модулю нуля», а потоки, построенные в § 4 моей заметки (1), имеют указанную там энтропию $6/u$ и, следовательно, при различных значениях u неизоморфны.

2. Что касается самой идеи — применить понятия теории информации к построению инвариантов автоморфизмов и потоков, то она без определенных конкретных результатов содержится также в дипломной работе Д. З. Арова, защищенной в Одесском государственном университете весной 1957 г.

Поступило
25 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Колмогоров, ДАН, 119, № 5 (1958). ² Я. Синай, ДАН, 124, № 4 (1959). ³ А. Я. Хинчин, Усп. матем. наук, 11, № 1 (67) (1956).

А. И. ПЕРОВ

О ПРИНЦИПЕ НЕПОДВИЖНОЙ ТОЧКИ С ДВУХСТОРОННИМИ ОЦЕНКАМИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 19 IX 1958)

Рядом авторов были указаны различные условия существования решений нелинейной краевой задачи $y'' = f(x, y, y')$, $y(a) = y(b) = 0$. Как правило, эти условия формулировались в виде односторонних оценок для $f(x, y, u)$ (см. например, ⁽¹⁻³⁾). В ⁽⁴⁾ нами указаны условия существования нового типа — вида двухсторонних оценок для $f(x, y, u)$. Попытка перенести полученные результаты на случай краевых задач для систем уравнений потребовала выяснения топологической природы двухсторонних оценок. Ниже приводятся полученные при этом результаты.

1. Ниже через H обозначено вещественное бесконечномерное гильбертово пространство. Через \mathcal{S}_k ($k = 0, 1, 2, \dots$) обозначим множество всех вполне непрерывных самосопряженных операторов, действующих в H , у которых 1 не есть собственное число, а сумма кратностей собственных чисел, больших чем 1, равна k . Открытые множества \mathcal{S}_k связаны (в пространстве операторов), причем \mathcal{S}_0 выпукло, а остальные нет.

Пишут, что $A \leq B$, если для линейных операторов A и B при всех $x \in H$ выполнено неравенство $(Ax, x) \leq (Bx, x)$. Множество \mathcal{S}_0 обладает тем свойством, что из $A \leq A_0$, где $A_0 \in \mathcal{S}_0$, следует, что вполне непрерывный самосопряженный оператор A также принадлежит \mathcal{S}_0 . Каждое множество \mathcal{S}_k ($k = 1, 2, \dots$) обладает тем свойством, что из неравенства $A \leq A \leq \bar{A}$, где $A, \bar{A} \in \mathcal{S}_k$, следует что $A \in \mathcal{S}_k$.

Отметим, что вращение ⁽⁵⁾ векторного поля $x \rightarrow Ax$ на сфере $\|x\| = 1$ равно $(-1)^k$, если $A \in \mathcal{S}_k$.

Будем говорить, что нелинейный вполне непрерывный оператор F имеет индекс k , если он допускает представление

$$F(x) = C_x x + \varphi(x) \quad (x \in H), \quad (1)$$

где $C_x \in \mathcal{S}_k$ при каждом $x \in H$, а $\varphi(x) = o(\|x\|)$ при $\|x\| \rightarrow \infty$.

Теорема 1. Пусть вполне непрерывный оператор F имеет индекс k ($k = 0, 1, 2, \dots$).

Если $k = 0$, то пусть операторы C_x , фигурирующие в представлении (1), удовлетворяют неравенству

$$C_x \leq A_0 \quad (x \in H), \quad (2)$$

где A_0 — фиксированный оператор из \mathcal{S}_0 .

Если $k = 1, 2, \dots$, то пусть операторы C_x удовлетворяют неравенствам

$$A \leq C_x \leq \bar{A} \quad (x \in H), \quad (3)$$

где A, \bar{A} — фиксированные операторы из \mathcal{S}_k .

Тогда оператор F имеет по крайней мере одну неподвижную точку, т. е. уравнение $x = Fx$ имеет по крайней мере одно решение.

В случае $k = 0$ (когда выполнено условие (2)) утверждение теоремы 1 можно рассматривать как следствие одного принципа неподвижной точки, указанного М. А. Красносельским (если $(Fx, x) < (x, x)$ на некоторой сфере, то F имеет неподвижную точку). Для случая $k = 1, 2, \dots$ утверждение теоремы 1 можно рассматривать как развитие теоремы о неподвижных точках векторных полей, близких к линейным⁽⁵⁾. Доказательство теоремы 1 основано на вычислении вращения векторного поля $x - Fx$ на сферах достаточно большого радиуса.

2. Если Fx — градиент некоторого функционала $\Phi(x)$, то теорему 1 можно рассматривать как теорему о существовании критической точки у функционала $\Phi_1(x) = \frac{1}{2}(x, x) - \Phi(x)$. Нетрудно видеть, что функционал $\Phi(x)$ при $k = 1, 2, \dots$ удовлетворяет неравенствам

$$\frac{1}{2}(Ax, x) + \alpha(x) \leq \Phi(x) \leq \frac{1}{2}(\bar{A}x, x) + \beta(x), \quad (4)$$

где $\alpha(x), \beta(x) = o(\|x\|^2)$ при $\|x\| \rightarrow \infty$. Интересно отметить, что выполнение условия (4) даже при $\underline{A} = \bar{A}$ и при сколь угодно малых $\alpha(x)$ и $\beta(x)$ не гарантирует существования критической точки у функционала $\Phi_1(x)$. Соответствующий пример по другому поводу был дан М. А. Красносельским и автором⁽⁷⁾.

3. Теорема 2. Пусть вполне непрерывный оператор $F(x)$ имеет при каждом $x \in H$ производную Гато $F'(x)$, сильно непрерывную по x в том смысле, что $F'(x)h$ непрерывно по x при каждом $h \in H$.

Пусть все операторы $F'(x)$ принадлежат одному из множеств \mathcal{S}_k . Если $k = 0$, то пусть $F'(x)$ удовлетворяет неравенству

$$F'(x) \leq A_0 (x \in H), \quad (5)$$

где A_0 — фиксированный оператор из \mathcal{S}_k .

Если $k = 1, 2, \dots$, то пусть $F'(x)$ удовлетворяет неравенствам

$$\underline{A} \leq F'(x) \leq \bar{A} \quad (x \in H), \quad (6)$$

где \underline{A}, \bar{A} — фиксированные операторы из \mathcal{S}_k .

Тогда оператор F имеет единственную неподвижную точку, т. е. уравнение $x = Fx$ имеет в H единственное решение.

Доказательство основано на соотношении

$$F(x) - F(y) = \int_0^1 F'(y + t(x - y))(x - y) dt = C(x, y)(x - y), \quad (7)$$

где C — линейный оператор $C(x, y)$, определяемый равенством

$$C(x, y)h = \int_0^1 F'(y + t(x - y))h dt,$$

вполне непрерывен, самосопряжен и удовлетворяет тем же неравенствам ((5) или (6)), каким удовлетворяла $F'(x)$. Из (7) вытекает при $y = 0$ представление (1) для оператора F , в котором $C_x = C(x, 0)$, $\varphi(x) = F(0)$. Поэтому из теоремы 1 вытекает существование решения уравнения $x = Fx$. Единственность также вытекает из (7), так как $C(x, y)$ не имеет единицу собственным числом.

4. Из самосопряженности операторов $F'(x)$ вытекает (см. (8)), что оператор F в условиях теоремы 2 потенциален. Таким образом, теорема 2

дает условия существования единственной критической точки некоторого функционала. В случае $k=0$ факт существования решения является следствием принципа критической точки, предложенного М. М. Вайнбергом (см. ⁽⁸⁾, теорема 9.4). Интересно отметить, что в приложениях этого принципа (⁽⁸⁾, теоремы 10.2, 10.4, 10.5) в тех случаях, где автор указывает, что существует по крайней мере одно решение, фактически это решение всегда единственно.

5. Рассмотрим систему

$$y_i(t) = \int_a^b K_i(t, s) f_i(s, y_1(s), \dots, y_n(s)) ds \quad (i = 1, \dots, n), \quad (8)$$

где ядра $K_i(t, s)$ вещественны, симметричны, положительно определены и определяют вполне непрерывные операторы в $L^2(a, b)$. Относительно $f_i(t, y)$ ($a \leq t \leq b$, $-\infty < y_i < +\infty$) будем предполагать, как обычно, что они удовлетворяют условиям Каратеодори: измеримы по t и непрерывны по y_1, \dots, y_n почти при всех t . В найденных различными авторами, начиная с Гаммерштейна ⁽⁹⁾ и Голомба ⁽¹⁰⁾, условиях существования решения у системы (8) основное ограничение на функции f_i имеет вид

$$\text{sign } y_i f_i(t, y_1, \dots, y_n) \leq a_i |y_i| + b_i(t) |y_i|^{1-\delta_i} + c_i(t) \quad (9)$$

или

$$y_i f_i(t, y_1, \dots, y_n) \leq a_i y_i^2 + b_i^*(t) |y_i|^{2-\gamma_i} + c_i^*(t), \quad (10)$$

где каждая постоянная a_i меньше минимального характеристического числа ядра $K_i(t, s)$, $0 < \delta_i < 1$, $b_i(t) \in L^{2/\delta_i}$, $c_i(t) \in L^2$, $0 < \gamma_i < 2$, $b_i^*(t) \in L^{2/\gamma_i}$, $c_i^*(t) \in L$. В большинстве работ дополнительно предполагалось, что $f_i = G'_{y_i}$, где $G(t, y_1, \dots, y_n)$ — некоторая функция; от этого ограничения избавился А. И. Поволоцкий ⁽¹¹⁾.

Обозначим через K линейный оператор, действующий в пространстве L^2 вектор-функций $y(t) = \{y_1(t), \dots, y_n(t)\}$, суммируемых с квадратом на $[a, b]$, определенный равенством $Ky(t) = \{K_1 y(t), \dots, K_n y(t)\}$, где

$$K_i y(t) = \sum_{j=1}^n \int_a^b K_{ij}(t, s) y_j(s) ds \quad (i = 1, \dots, n).$$

Будем предполагать, что оператор K вполне непрерывен, самосопряжен и положительно определен в L^2 (условие самосопряженности $K_{ij}(t, s) \equiv K_{ji}(s, t)$).

Через $\mathcal{S}_k(K)$ обозначим совокупность таких вещественных симметрических матриц-функций $A(t) = \{a_{ij}(t)\}_1^n$ с ограниченными измеримыми элементами $a_{ij}(t)$ ($a \leq t \leq b$), что оператор KA не имеет 1 собственным числом, а сумма кратностей собственных чисел, больших 1, равна k . Мы сохранили обозначение A за линейным оператором, порожденным матрицей-функцией $A(t)$.

Теорема 3. Пусть при некотором k ($k = 1, 2, \dots$) выполнены неравенства

$$a_{ii}(t) |y_i| + b_i(t) |y_i|^{1-\sigma_i} c_i(t) \leq \text{sign } y_i f_i \leq \bar{a}_{ii}(t) |y_i| + \bar{b}_i(t) |y_i|^{1-\tau_i} + \bar{c}_i(t) \\ (i = 1, \dots, n; a \leq t \leq b, -\infty < y_i < +\infty), \quad (11)$$

где диагональные матрицы $A(t) = \{a_{ii}(t)\}$, $\bar{A}(t) = \{\bar{a}_{ii}(t)\}$ принадлежат одному $\mathcal{S}_k(K)$, $0 < \sigma_i$, $\tau_i < 1$, $b_i(t) \in L^{2/\sigma_i}$, $\bar{b}_i(t) \in L^{2/\tau_i}$, $c_i(t), \bar{c}_i(t) \in L^2$.

Тогда система (8) имеет по крайней мере одно суммируемое с квадратом решение.

Односторонние условия существования также могут быть усилены, например, в (9) можно заменить постоянные a_i функциями $a_i(t)$, предположив, что диагональная матрица с такими элементами принадлежит $\mathcal{S}_0(K)$.

6. Будем писать, что $\{a_{ij}(t)\} \leq \{b_{ij}(t)\}$, если почти при всех t ($a \leq t \leq b$) выполнено неравенство $\sum_{i,j} [a_{ij}(t) - b_{ij}(t)] \xi_i \xi_j \leq 0$.

Теорема 4. Пусть $f_i(t, y_1, \dots, y_n)$ измеримы по t и имеют непрерывные и ограниченные частные производные по остальным переменным, причем

$$\frac{\partial f_i}{\partial y_j} \equiv \frac{\partial f_j}{\partial y_i}.$$

Пусть выполнено неравенство

$$\{a_{ij}(t)\} \leq \left\{ \frac{\partial f_i(t, y_1, \dots, y_n)}{\partial y_j} \right\} \leq \{\bar{a}_{ij}(t)\}, \quad (12)$$

где матрицы-функции $A(t) = \{a_{ij}(t)\}$, $\bar{A}(t) = \{\bar{a}_{ij}(t)\}$ с ограниченными измеримыми элементами принадлежат одному $\mathcal{S}_k(K)$ ($k = 0, 1, \dots$).

Тогда система интегральных уравнений

$$y_i(t) = \sum_{j=1}^n \int_a^b K_{ij}(t, s) f_j(s, y_1(s), \dots, y_n(s)) ds \quad (i = 1, \dots, n)$$

имеет единственное суммируемое с квадратом решение.

7. В заключение рассмотрим двухточечную краевую задачу

$$y_i' + f_i(t, y_1, \dots, y_n) = 0, \quad y_i(a) = y_i(b) = 0 \quad (i = 1, \dots, n). \quad (13)$$

Условия существования и единственности решения этой задачи можно получить непосредственно из теорем 3 и 4, если перейти от задачи (13) к системе нелинейных интегральных уравнений.

Автор пользуется случаем выразить благодарность М. А. Красносельскому за постоянную помощь и ценные советы.

Воронежский государственный
университет

Поступило
18 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Бернштейн, Усп. матем. наук, в. 8, 32 (1940). ² L. Tonelli, Ann. d. R. Sc. Norm. Sup. di Pisa (2), 8, 75 (1939). ³ М. А. Красносельский, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, 241 (1956). ⁴ А. И. Перов, ДАН, 122, № 6 (1958). ⁵ М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, М., 1956. ⁶ Ж. Лере, Ю. Шаудер, Усп. матем. наук, 1, в. 13—14, 71 (1946). ⁷ А. И. Перов, Тр. семинара по функциональному анализу Воронежск. гос. унив., в. 6, 94 (1958). ⁸ М. М. Вайнберг, Вариационные методы исследования нелинейных операторов, М., 1956. ⁹ A. Hammerstein, Acta Math., 54, 117 (1930). ¹⁰ M. Golumb, Math. Zs., 39, 45 (1934). ¹¹ А. И. Поволоцкий, ДАН, 91, № 6 (1954). ¹² М. А. Красносельский, Тр. семинара по функциональному анализу Воронежск. гос. унив., в. 6, 99 (1958).

И. И. ПЯТЕЦКИЙ-ШАПИРО

ДИСКРЕТНЫЕ ПОДГРУППЫ ГРУППЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ АВТОМОРФИЗМОВ ПОЛИЦИЛИНДРА И АВТОМОРФНЫЕ ФОРМЫ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 6 IX 1958)

В настоящей заметке рассматриваются дискретные подгруппы с конечным объемом фундаментальной области группы всех аналитических автоморфизмов полицилиндра D , т. е. области в n -мерном комплексном пространстве $|z_1| < 1, \dots, |z_n| < 1$, и выводится асимптотическая формула для размерности пространства автоморфных форм веса m при $m \rightarrow \infty$.

Известно, что любой аналитический автоморфизм области D имеет вид

$$\begin{aligned} z &= (z_1, \dots, z_n) \rightarrow z' = (z'_1, \dots, z'_n), \\ z'_k &= \frac{a_k z_{s_k} + b_k}{\bar{b}_k z_{s_k} + \bar{a}_k}, \quad |a_k|^2 - |b_k|^2 = 1 \end{aligned} \quad (1)$$

(s_1, \dots, s_n — перестановка чисел $1, 2, \dots, n$).

Группа G всех аналитических автоморфизмов области D транзитивна в D ; инвариантные элементы длины и объема определяются формулами

$$\begin{aligned} ds^2 &= (1 - |z_1|^2)^{-2} dz_1 d\bar{z}_1 + \dots + (1 - |z_n|^2)^{-2} dz_n d\bar{z}_n, \\ dv &= (1 - |z_1|^2)^{-2} \dots (1 - |z_n|^2)^{-2} dz_1 d\bar{z}_1 \dots dz_n d\bar{z}_n. \end{aligned} \quad (2)$$

В дальнейшем, если не оговорено противное, Γ всегда означает дискретную подгруппу группы G с конечным объемом фундаментальной области. Интересно, что предположение о конечности объема фундаментальной области приводит к справедливости для Γ некоторых чисто алгебраических теорем.

Теорема 1. Пусть в Γ содержится такое преобразование γ , что $(\gamma z)_k = z_k$ при $k \leq \nu$; $(\gamma z)_k \neq z_k$ при $\nu < k \leq n$. Тогда группа Γ соизмерима с произведением групп Γ_1 и Γ_2 , где Γ_1 состоит из таких преобразований, что $(\gamma z)_k = z_k$, $\nu < k \leq n$, а Γ_2 состоит из таких преобразований, что $(\gamma z)_k = z_k$, $1 \leq k \leq \nu$. Отметим, что без предположения о конечности объема фундаментальной области группы Γ указанная теорема несправедлива.

Дальнейшие результаты связаны со строением фундаментальной области вблизи границы D . Предварительно необходимо сформулировать некоторые предложения о границе области D .

Расстояние между точками границы области* D . Пусть a и b — две точки границы. Положим

$$\rho_\varepsilon = \inf_{\substack{z \in A_\varepsilon \\ w \in B_\varepsilon}} \rho(z, w), \quad \rho(a, b) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \rho_\varepsilon, \quad (3)$$

* Определение расстояния между точками границы возникло в результате обсуждения этих вопросов с Ф. И. Карпелевичем.

где A_ε — совокупность $z = (z_1, \dots, z_n) \in D$, для которых $\sum_{k=1}^n |z_k - a_k| < \varepsilon$,
 B_ε — совокупность $w = (w_1, \dots, w_n) \in D$, для которых $\sum_{k=1}^n |w_k - b_k| < \varepsilon$,
 $\rho(z, w)$ — расстояние между точками $z \in D$ и $w \in D$ в смысле римановой геометрии с метрической формой (2). Вообще говоря, $\rho(a, b) = \infty$.

Определение. Совокупность точек границы, находящихся на конечном расстоянии от какой-либо одной точки границы, называется компонентой.

Любой аналитический автоморфизм области D переводит компоненту в компоненту. Две компоненты, переводящиеся одна в другую с помощью аналитического автоморфизма, называются эквивалентными. Как легко проверить, совокупность F_ν ($\nu = 0, 1, \dots, n-1$) точек вида $(z_1, \dots, z_\nu, 1, \dots, 1)$, $|z_1| < 1, \dots, |z_\nu| < 1$, является компонентой, причем любая компонента аналитически эквивалентна компоненте F_ν с каким-нибудь ν .

С каждой компонентой F можно связать четыре замечательных подгруппы группы G :

$G_1(F)$ — совокупность всех аналитических автоморфизмов области D , переводящих F в себя;

$G_2(F)$ — совокупность всех автоморфизмов, оставляющих на месте каждую точку F ;

$G_4(F)$ — совокупность всех $g \in G_2(F)$, оставляющих на месте каждую точку F в «сильном смысле» слова, т. е. $\lim_{t \rightarrow \infty} \rho(z(t), gz(t)) = 0$ для любой геодезической $z(t)$ такой, что $\lim_{t \rightarrow \infty} z(t) \in F$;

$G_3(F)$ — совокупность таких $g \in G_2(F)$, что отображение $G_4 \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} g^{-1} G_4 g$ унимодулярно в G_4 , т. е. сохраняет в G_4 меру.

Очевидно, что каждая из групп $G_k(F)$ ($k > 1$) является нормальным делителем в группе $G_{k-1}(F)$ и что фактор-группа $G_1(F)/G_2(F)$ является группой аналитических автоморфизмов компоненты F . Можно также показать, что $G_4(F)$ — коммутативная группа размерности $n - \nu$, где ν — комплексная размерность F .

Элементы группы $G_4(F)$ называются параболическими преобразованиями.

Элемент $g \in G_4(F)$, не содержащийся в какой-нибудь $G_4(F)$ меньшей размерности, называется элементом общего положения в $G_4(F)$.

Основным в рассматриваемом круге вопросов является понятие Γ -рациональной компоненты.

Определение. Пусть Γ — дискретная группа. Компонента F называется Γ -рациональной, если фактор-пространство $G_4(F)/\Gamma \cap G_4(F)$ компактно.

Положим $\Gamma_k(F) = G_k(F) \cap \Gamma$. Можно показать, пользуясь теоремой 1, что если F — Γ -рациональная компонента, то группа $\Gamma'(F) = \Gamma_1(F)/\Gamma_2(F)$ является дискретной подгруппой группы $G'(F) = G_1(F)/G_2(F)$ с конечным объемом фундаментальной области.

Теорема 2. Если дискретная группа Γ содержит параболическое преобразование общего положения в $G_4(F)$, то F — Γ -рациональная компонента.

Наметим доказательство этой теоремы, ограничиваясь для простоты случаем, когда F — нульмерная компонента. Отобразим D на область H ($\text{Im } z_1 > 0, \dots, \text{Im } z_n > 0$) так, чтобы указанное в формулировке теоремы параболическое преобразование записывалось в виде

$$z_1 \rightarrow z'_1 = z_1 + \mu_1, \dots, z_n \rightarrow z'_n = z_n + \mu_n, \quad \mu_1 \dots \mu_n \neq 0$$

Рассмотрим следующую область $Q \in H$:

$$y_1 > |\mu_1|, \dots, y_n > |\mu_n|, \quad x_1, \dots, x_n \text{ любые.}$$

Можно показать, что если $\gamma \in \Gamma$ и существует такое $z \in Q$, что $\gamma z \in Q$, то γ является линейным преобразованием H . Из последнего утверждения теорема вытекает очень просто.

Определение. Γ -рациональная компонента F называется неприводимой, если все элементы $\Gamma_4(F)$ общего положения в $G_4(F)$, и приводимой, если существуют такие неприводимые Γ -рациональные компоненты F_1, \dots, F_p , что: 1) пересечения F_1, \dots, F_p суть F ; 2) прямая сумма групп $\Gamma_4(F_1), \dots, \Gamma_4(F_p)$ соизмерима с $\Gamma(F)$.

Из теорем 1 и 2 легко вывести, что любая Γ -рациональная компонента или приводима или неприводима.

Можно показать, что если F — неприводимая компонента, то $\Gamma''(F) = \Gamma_3(F)/\Gamma_4(F)$ — дискретная подгруппа группы $G''(F) = G_3(F)/G_4(F)$ с конечным объемом фундаментальной области, и, значит, область D можно так огобразить на неограниченную область $\text{Im } z_1 > 0, \dots, \text{Im } z_v > 0, z_{v+1} < 1, \dots, |z_n| < 1$, что преобразования из $\Gamma_3(F)$ приобретут вид

$$z \rightarrow z'_k = \lambda_k z_k + \mu_k \quad (1 \leq k \leq v); \quad z_k \rightarrow z'_k = z_k \quad (v < k \leq n); \quad (4)$$

λ_1 и $\mu_1 \in K$, где K — абсолютно вещественное поле алгебраических чисел степени v ; λ_i (соответственно μ_i) — i -е сопряженное с $\lambda_1(\mu_1)$.

Пользуясь указанным фактом, можно установить следующую важную теорему.

Теорема 3. Число Γ -неэквивалентных Γ -рациональных компонент конечно.

(Две компоненты называются Γ -эквивалентными, если существует преобразование $\gamma \in \Gamma$, переводящее одну компоненту в другую).

Перейдем к рассмотрению автоморфных форм.

Определение. Аналитическая в D функция $f(z)$ называется автоморфной формой веса m , если: 1) $f(\gamma z) j_\gamma^m(z) = f(z)$ для всех $\gamma \in \Gamma$; 2) для любой Γ -рациональной компоненты F , состоящей из точек вида $z = (z_1, \dots, z_n)$, $z_v = b$, $|b| = 1$, $|z_s| < 1$ при $s \neq v$, выражение $f(z)(b - z_v)^{2m}$ ограничено в области

$$\frac{1 - |z_v|^2}{|b - z_v|^2} > \lambda, \quad |z_s| < r < 1 \text{ при } s \neq v, \quad (5)$$

где λ — любое положительное число.

Можно показать, что для любой Γ -рациональной компоненты F , состоящей из точек $z = (z_1, \dots, z_n)$, $z_{k_1} = b_1, \dots, z_{k_v} = b_v$, $|b_i| = 1$, $|z_s| < 1$ при $s \neq k_i$, выражение $|f(z)(b_1 - z_{k_1})^{2m} \dots (b_v - z_{k_v})^{2m}|$ ограничено в области вида

$$\frac{1 - |z_{k_1}|^2}{|b_1 - z_{k_1}|^2} > \lambda_1, \dots, \frac{1 - |z_{k_v}|^2}{|b_v - z_{k_v}|^2} > \lambda_v, \quad |z_s| < r < 1 \text{ при } s \neq k_i, \quad (6)$$

где $\lambda_1, \dots, \lambda_v$ — любые положительные постоянные.

Основным результатом работы является следующая теорема.

Теорема 4. Размерность N_m пространства автоморфных относительно группы Γ форм веса m конечна и

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_m}{m^n} \left(\frac{2}{\pi} \right)^n \int \dots \int_R dv, \quad (7)$$

где R — фундаментальная область для группы Γ .

Аналогичные результаты имеют место для любых классических областей, т. е. ограниченных комплексных симметрических областей с классическими группами аналитических автоморфизмов. Мы укажем здесь только

необходимые изменения в формулировках. Определения компоненты, групп $G_k(F)$, $k = 1, 2, 3, 4$, Γ рациональной компоненты сохраняются дословно.

Имеют место теоремы:

1) Любая компонента аналитически эквивалентна некоторой классической области.

2) Если F — Γ -рациональная компонента, то группа $\Gamma'(F) = \Gamma_1(F)/\Gamma_2(F)$ является дискретной группой аналитических автоморфизмов компоненты F с конечным объемом фундаментальной области.

3) Число Γ -неэквивалентных Γ -рациональных компонент конечно.

Пусть F_1, \dots, F_p — полная система Γ -неэквивалентных Γ -рациональных компонент. Обозначим через R_1, \dots, R_p фундаментальные области в компонентах F_1, \dots, F_p относительно соответствующих групп $\Gamma'(F_1), \dots, \Gamma'(F_p)$, а через R_0 — фундаментальную область для группы Γ в области D .

Оказывается, что в пространство $R = R_0 + R_1 + \dots + R_p$ можно ввести топологию и комплексную структуру. С помощью теоремы А. Картана (¹) можно показать, что R — аналитическое нормальное пространство.

Если пространство R компактно, то оно является алгебраическим многообразием. Для модулярной группы Зигеля конструкция компактификации фундаментальной области, данная Сатакэ, приводит к тому же пространству, что и наша общая конструкция.

Таким образом, для всех дискретных групп аналитических автоморфизмов классических областей со следующими свойствами: 1) объем фундаментальной области R_0 конечен, 2) пространство R компактно, справедлива теорема об алгебраических соотношениях. Указанные условия имеют место для всех модулярных абелевых групп, введенных в работе (²).

В заключение выражаю благодарность И. М. Гельфанду за ценное обсуждение результатов настоящей работы.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
6 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Cartan, Math. Ann., 136, 97 (1958). ² И. И. Пятецкий-Шапиро, ДАН, 110, № 1, 19 (1956).

М. А. РУТМАН

О ПОРЯДКЕ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО РОСТА РЕШЕНИЙ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С ЧАСТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 13 X 1958)

Рассмотрим дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial^{p_1+p_2+\dots+p_n} y}{\partial t_1^{p_1} \partial t_2^{p_2} \dots \partial t_n^{p_n}} - \sum_{(q_1, q_2, \dots, q_n)} A_{q_1 q_2 \dots q_n} \frac{\partial^{q_1+q_2+\dots+q_n} y}{\partial t_1^{q_1} \partial t_2^{q_2} \dots \partial t_n^{q_n}} = x \quad (1)$$

в области $0 \leq t_1, t_2, \dots, t_n < \infty$.

Здесь $y = y(t_1, t_2, \dots, t_n)$, $x = x(t_1, t_2, \dots, t_n)$ — непрерывные вектор-функции, значения которых принадлежат некоторому банахову (комплексному) пространству E . Линейное пространство таких вектор-функций обозначим через C_E . Коэффициенты $A_{q_1 q_2 \dots q_n} = A_{q_1 q_2 \dots q_n}(t_1, t_2, \dots, t_n)$ — семейства линейных операторов, действующих в E , непрерывные и равномерно ограниченные при $0 \leq t_1, t_2, \dots, t_n < \infty$. Первый член левой части предполагается старшим в том смысле, что всякое $q_j \leq p_j$ и всякая $\sum q_j < \sum p_j$.

Рассматривая уравнение (1) при начальных условиях Коши — Гурса, можно всегда считать, что эти условия сведены к нулевым:

$$y(t_1, \dots, t_{j-1}, 0, t_{j+1}, \dots, t_n) = \frac{\partial y(t_1, \dots, t_{j-1}, 0, t_{j+1}, \dots, t_n)}{\partial t_j} = \\ = \frac{\partial^{p_j-1} y(t_1, \dots, t_{j-1}, 0, t_{j+1}, \dots, t_n)}{\partial t_j^{p_j-1}} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n). \quad (2)$$

Выделим из C_E подпространство $C_{E;\alpha}$ ($-\infty < \alpha < \infty$) элементов, удовлетворяющих условию

$$\sup \|x(t_1, t_2, \dots, t_n)\| \exp[-\alpha(t_1 + t_2 + \dots + t_n)] < \infty,$$

т. е. имеющих норму с порядком экспоненциального возрастания, не превышающим α . Пусть, далее, $C_{E;\alpha+}$ означает пересечение всех подпространств $C_{E;\beta}$ при $\beta > \alpha$. (Подпространство $C_{E,0}$ состоит из ограниченных элементов-функций; в $C_{E,0+}$ входят, например, также элементы с нормой, возрастающей как многочлен.)

Почти очевидно, что при $x \in C_{E;\alpha}$ решение y также обладает конечным порядком экспоненциального роста, т. е. принадлежит некоторому $C_{E;\beta}$. Более того, если x пробегает все подпространство $C_{E;\alpha}$, то совокупность всех решений $\{y\}$ покрывается некоторым подпространством $C_{E;\beta}$.

Рассмотрим точную нижнюю грань $\kappa(\alpha)$ тех β , при которых $C_{E;\beta} \supset \{y\}$ (она может и не достигаться). Ясно, что $\kappa(\alpha)$ есть неубывающая функция от α . Структура $\kappa(\alpha)$ неожиданно оказалась очень простой.

Теорема. Для всякой краевой задачи типа (1) — (2) существует «критическое» значение α_0 , такое, что:

$$\begin{aligned} x(\alpha) &= \alpha_0 & \text{при } \alpha \leq \alpha_0, \\ x(\alpha) &= \alpha & \text{при } \alpha > \alpha_0. \end{aligned} \quad (3)$$

Во втором соотношении точная нижняя грань $x(\alpha)$ всегда достигается, однако $x(\alpha_0) = \alpha_0^+$, т. е. совокупность решений $\{y\}$ при всевозможных $x \in C_{E; \alpha_0}$ покрывается подпространством $C_{E; \alpha_0^+}$, но не покрывается подпространством $C_{E; \alpha_0}^{\text{н.к.}}$.

Назовем уравнение (1) устойчивым, если всякому ограниченному x соответствует ограниченное решение y . Из теоремы сразу следует, что уравнение (1) устойчиво в том и только в том случае, если $\alpha_0 < 0$.

Вопрос об эффективном определении критической точки α_0 в общем случае представляется нам чрезвычайно сложным. Приведем некоторые частные результаты в этом направлении.

Будем говорить ^(1, 2), что оператор-функция $A(t_1, t_2, \dots, t_n)$ имеет слабую вариацию на бесконечности, если для каждого $\varepsilon > 0$ существует $T = T(\varepsilon) > 0$ такое, что из $\sum t_j' \geq T$; $\sum t_j'' \geq T$; $\sum |t_j' - t_j''| < 1$ следует $\|A(t_1', t_2', \dots, t_n') - A(t_1'', t_2'', \dots, t_n'')\| < \varepsilon$.

В пп. I—IV будем считать, что все коэффициенты уравнения (1) имеют слабую вариацию на бесконечности. Кроме того, в пп. III, IV, где E предполагается бесконечномерным, условие равномерной ограниченности семейств $A_{q_1 q_2 \dots q_n}(t_1, t_2, \dots, t_n)$ заменим более сильным требованием компактности.

I. Скалярное уравнение. Пусть E одномерно, т. е. y, x и $A_{q_1 q_2 \dots q_n}$ — числовые функции. Рассмотрим уравнение, полученное из (1) путем замены каждого коэффициента $A_{q_1 q_2 \dots q_n}$ постоянной $a_{q_1 q_2 \dots q_n}$. Допустим, что для этого уравнения найдено критическое значение α_0 как функция чисел $a_{q_1 q_2 \dots q_n}$:

$$\alpha_0 = \Phi(\{a_{q_1 q_2 \dots q_n}\}).$$

Тогда критическая точка исходного уравнения (1) определяется по формуле

$$\alpha_0 = \sup_{(\omega)} \Phi(\{A_{q_1 q_2 \dots q_n}^{(\omega)}\}).$$

Здесь $A^{(\omega)}$ означает какое-либо предельное значение, порождаемое функцией $A(t_1, t_2, \dots, t_n)$ при $\sum t_j \rightarrow \infty$; $\sup_{(\omega)}$ берется по всевозможным предельным значениям, которые порождаются системой функций $\{A_{q_1 q_2 \dots q_n}(t_1, t_2, \dots, t_n)\}$ на общих последовательностях значений t_j .

II. Скалярное обыкновенное уравнение. Рассмотрим уравнение

$$\frac{d^m y}{dt^m} + p_1(t) \frac{d^{m-1} y}{dt^{m-1}} + \dots + p_{m-1}(t) \frac{dy}{dt} + p_m(t) y = x. \quad (4)$$

Пусть $\Lambda = \{\lambda\}$ — множество корней всевозможных характеристических уравнений

$$k^m + p_1^{(\omega)} k^{m-1} + \dots + p_{m-1}^{(\omega)} k + p_m^{(\omega)} = 0,$$

коэффициенты которых суть предельные значения, порождаемые функциями $p_1(t), p_2(t), \dots, p_m(t)$ на общих последовательностях $t \rightarrow \infty$. Критическим значением здесь является $\sup \operatorname{Re} \lambda$, взятый по всем $\lambda \in \Lambda$.

Отсюда, в частности, следует, что уравнение (4) будет неустойчивым, если хотя бы одно предельное значение $p_1^{(\omega)}$ имеет неположительную вещественную часть.

III. Уравнение (1) с попарно перестановочными операторами. Пусть любые два оператора $A_{q_1' q_2' \dots q_n'}^{(\omega)}$, $A_{q_1'' q_2'' \dots q_n''}^{(\omega)}$ предельной системы $\{A_{q_1 q_2 \dots q_n}^{(\omega)}\}$, порожденной семействами $\{A_{q_1 q_2 \dots q_n}(t_1, t_2, \dots, t_n)$ на общей последовательности значений t_j , $\sum t_j \rightarrow \infty$, перестановочны. В этом случае

$$\alpha_0 \leq \sup_{(\omega)} \sup_{(\lambda)} \Phi(\{\lambda_{q_1 q_2 \dots q_n}^{(\omega)}\}). \quad (5)$$

Здесь $\lambda_{q_1 q_2 \dots q_n}^{(\omega)}$ — точка спектра оператора $A_{q_1 q_2 \dots q_n}^{(\omega)}$; $\sup_{(\lambda)}$ берется по всевозможным комбинациям этих точек, $\sup_{(\omega)}$ — по всем упомянутым системам предельных операторов (Φ — функция, заданная в п. I).

III'. Конечномерный случай. Пусть E конечномерно, $A_{q_1 q_2 \dots q_n}$ — матрицы. Оценка (5) становится равенством, если \sup брать лишь по тем комбинациям, в которых $\lambda_{q_1 q_2 \dots q_n}^{(\omega)}$ являются точками спектров $A_{q_1 q_2 \dots q_n}^{(\omega)}$ в общих минимальных инвариантных подпространствах.

III''. Гиперболическое уравнение вида

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t_1 \partial t_2} - A_{10} \frac{\partial y}{\partial t_1} - A_{01} \frac{\partial y}{\partial t_2} - A_{00} y = x.$$

Здесь

$$\Phi(\lambda_{10}^{(\omega)}, \lambda_{01}^{(\omega)}, \lambda_{00}^{(\omega)}) = 1/2 \operatorname{Re}(\lambda_{10}^{(\omega)} + \lambda_{01}^{(\omega)}) +$$

$$+ 1/2 \sqrt{[\operatorname{Re}(\lambda_{10}^{(\omega)} - \lambda_{01}^{(\omega)})]^2 + 2 \operatorname{Re}(\lambda_{00}^{(\omega)} + \lambda_{10}^{(\omega)} \lambda_{01}^{(\omega)}) + 2 |\lambda_{00}^{(\omega)} + \lambda_{10}^{(\omega)} \lambda_{01}^{(\omega)}|}$$

(ср. (3)).

IV. Двучленное уравнение

$$\frac{\partial^{p_1+p_2+\dots+p_n} y}{\partial t_1^{p_1} \partial t_2^{p_2} \dots \partial t_n^{p_n}} - A(t_1, t_2, \dots, t_n) y = x.$$

Критическое значение определяется по формуле

$$\alpha_0 = \sup_{(\omega)} \sup_{(\lambda)} \operatorname{Re} \sqrt[N]{\lambda^{(\omega)}} \quad (N = p_1 + p_2 + \dots + p_n).$$

Обозначения соответствуют п. III. Этот результат в менее полном виде приведен нами в (4). Очевидно, при $N > 1$ α_0 всегда неотрицательно и устойчивость невозможна.

V. Оценка роста по части аргументов. Рассмотрим уравнение (1) в области $0 \leq t_j < \infty$ для $j = 1, 2, \dots, m$ и в области $-\infty < a_j \leq t_j \leq b_j < \infty$ для $j = m+1, \dots, n$. В качестве $C_{E; \alpha}$ возьмем подпространство всех $x \in C_E$ таких, что

$$\sup \|x(t_1, t_2, \dots, t_n)\| \exp[-\alpha(t_1 + t_2 + \dots + t_m)] < \infty.$$

Зависимость $\kappa(\alpha)$ сейчас имеет прежнюю структуру (3), причем α_0 определяется как критическая точка уравнения

$$\frac{\partial^{p_1+p_2+\dots+p_m} y}{\partial t_1^{p_1} \partial t_2^{p_2} \dots \partial t_m^{p_m}} - \sum' A_{q_1 q_2 \dots q_n} \frac{\partial^{q_1+q_2+\dots+q_m} y}{\partial t_1^{q_1} \partial t_2^{q_2} \dots \partial t_m^{q_m}} = x. \quad (1')$$

Здесь в Σ' входят лишь те члены из Σ (уравнение (1)), где $q_{m+1} = p_{m+1}$, $q_{m+2} = p_{m+2}, \dots, q_n = p_n$. В частности, исследуя рост по одному аргументу, мы имеем в качестве (1') обыкновенное дифференциальное уравнение.

Примечание. Члены уравнения (1), опущенные в (1'), играют роль «малых» возмущений. Поэтому соотношение $\kappa(\alpha_0) = \alpha_0^+$, вообще говоря, может нарушаться.

Одесский
гидрометеорологический институт

Поступило
9 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. П. Персидский, Изв. Физ.-матем. общества при Казанск. унив., ч. 1, 8, сер. 3, 47 (1936). ² М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, 3 (25), 166 (1948). ³ М. А. Рутман, ДАН, 108, № 5 (1956). ⁴ М. А. Рутман, Усп. матем. наук, 12, 1 (73), 234 (1957).

Я. СИНАЙ

О ПОНЯТИИ ЭНТРОПИИ ДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 25 XI 1958)

§ 1. В настоящей заметке дается определение энтропии, пригодное для произвольных автоморфизмов пространства Лебега. Доказываемая затем теорема 1 указывает в некоторых случаях путь к ее вычислению. На основе этой теоремы получаются новые метрические инварианты некоторых эргодических автоморфизмов компактных коммутативных групп.

§ 2. Пусть M — пространство Лебега с σ -алгеброй измеримых множеств S и мерой μ , $\mu(M) = 1$; T — произвольный автоморфизм этого пространства ⁽²⁾. Под конечным разбиением $A = \{A_1 \dots A_n\}$ пространства M понимается его представление в виде суммы непересекающихся множеств $M = \bigcup_{i=1}^n A_i$.

Под разбиением $T^k A$ понимается разбиение, образованное множествами $\{T^k A_i\}$, $i = 1, \dots, n$.

Энтропия произвольного конечного разбиения A дается известной формулой

$$h(A) = - \sum_{i=1}^n \mu(A_i) \log \mu(A_i).$$

В соответствии с этой формулой мы можем найти значение энтропии разбиения $A \vee TA \vee \dots \vee T^n A$, образованного всевозможными множествами вида $A_i \cap T A_i \cap \dots \cap T^n A_i$. Из общих теорем теории информации ⁽⁴⁾ следует, что для любого конечного разбиения A существует предел

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{h(A \vee TA \vee \dots \vee T^k A)}{k} = h_T(A).$$

Определение. Энтропией автоморфизма T будем называть верхнюю грань $h_T(A)$ по всем конечным разбиениям A : $h_T = \sup_A h_T(A)$.

Рассмотрим два произвольных разбиения $A = \{A_1 \dots A_n\}$ и $B = \{B_1 \dots B_l\}$. Предположим, что множества B_i принадлежат замкнутой σ -алгебре, порожденной множествами $\{T^n A_j, 1 \leq j \leq k, -\infty < n < \infty\}$. Тогда справедлива следующая теорема:

Теорема 1. Для разбиений A и B , обладающих указанным свойством, выполняется неравенство $h_T(B) \leq h_T(A)$.

Отметим хорошо известные свойства энтропии, на которые мы будем опираться. Пусть K, L, M — произвольные конечные разбиения. Тогда

- 1) $h(K \vee L) = h(K) + h(L|K)$;
- 2а) $h(K) \leq h(K \vee L) \leq h(K) + h(L)$;
- 2б) $h(K \vee L|M) \leq h(K|M) + h(L|M)$;
- 3) $h(K|L) \geq h(K|M)$,

если элементы разбиения L можно представить как суммы элементов разбиения M .

* Все рассматриваемые множества предполагаются измеримыми.

Доказательство теоремы. На основании свойств 1) и 2а)

$$\begin{aligned} & h(B \vee TB \vee \dots \vee T^r B) \leq \\ & \leq h(B \vee TB \vee \dots \vee T^r B \vee T^{-n} A \vee \dots \vee T^n A \vee \dots \vee T^{n+r} A) = \\ & = h(T^{-n} A \vee \dots \vee T^{n+r} A) + h(B \vee TB \vee \dots \vee T^r B | T^{-n} A \vee \dots \vee T^{n+r} A). \quad (1) \end{aligned}$$

Далее, на основании свойств 2б) и 3)

$$\begin{aligned} & h(B \vee TB \vee \dots \vee T^r B | T^{-n} A \vee \dots \vee T^{n+r} A) \leq \\ & \leq \sum_{i=0}^r h(T^i B | T^{-n} A \vee \dots \vee T^{n+r} A) \leq \\ & \leq \sum_{i=0}^r h(T^i B | T^{-n+i} A \vee \dots \vee T^{n+i} A) = (r+1) h(B | T^{-n} A \vee \dots \vee T^n A). \quad (2) \end{aligned}$$

Легко показать, что, в силу нашего условия на разбиения A и B , для любого $\varepsilon > 0$ $h(B | T^{-n} A \vee \dots \vee T^n A) < \varepsilon$ при достаточно большом n . Деля обе части неравенства (1) на r и пользуясь последним утверждением и неравенством (2), получим

$$\frac{h(B \vee TB \vee \dots \vee T^r B)}{r} \leq \frac{h(A \vee \dots \vee T^{2n+r} A)}{2n+r} \frac{2n+r}{r} + \varepsilon \frac{r+1}{r}.$$

Поскольку n зависит только от ε , то, переходя к пределу при $r \rightarrow \infty$, получим, ввиду произвольности ε , требуемый результат.

Следствие. Если разбиение A таково, что замкнутая σ -алгебра, порожденная множествами $\{T^k A_i\}$, $-\infty < k < \infty$, $1 \leq i \leq k$, совпадает с S , то $h_T = h_T(A)$.

Теорема 2. Если разбиение A таково, что минимальная σ -алгебра, содержащая множества $\{T^k A_i\}$ при $k \geq 0$, совпадает с S , то $h_T = 0$.

Доказательство основано на том факте, что в наших условиях $h(A | TA \vee \dots \vee T^n A) \rightarrow 0$ про $n \rightarrow \infty$.

Теорема 3. Для любого автоморфизма T имеет место равенство $h_{T^k} = |k| h_T$.

Доказательство. Для любого разбиения A имеем

$$\frac{h(A \vee \dots \vee T^{nk} A)}{n|k|} \geq \frac{h(A \vee T^k A \vee \dots \vee T^{nk} A)}{n|k|},$$

или, переходя к пределу при $n \rightarrow \infty$, $h_T(A) \geq \frac{1}{|k|} h_{T^k}(A)$.

Из последнего неравенства следует, что $h_T \geq \frac{1}{|k|} h_{T^k}$. Пусть теперь h' — любое число, меньшее h_T . Тогда найдется разбиение A такое, что $h_T(A) \geq h'$. Рассмотрим разбиение $B = A \vee TA \vee \dots \vee T^{k-1} A$. Очевидно, что $h(B \vee T^k B \vee \dots \vee T^{k(n-1)} B) = h(A \vee TA \vee \dots \vee T^{kn-1} A)$ и

$$h_{T^k} \geq \frac{h(B \vee T^k B \vee \dots \vee T^{k(n-1)} B)}{h} = \frac{h(A \vee TA \vee \dots \vee T^{kn-1} A)}{|k|n} |k|.$$

Предельный переход при $n \rightarrow \infty$ дает $h_{T^k} \geq h' |k|$. Ввиду произвольности $h' < h_T$, теорема доказана.

§ 3. Используем доказанные теоремы для вычисления энтропии эргодического автоморфизма двумерного тора. Такой автоморфизм задается целочисленной матрицей 2-го порядка с определителем ± 1 . Условие его эргодичности состоит в существовании двух действительных собственных значений (см. (4)).

Представим тор в виде плоскости $z = (x, y)$, у которой отождествлены точки, обе координаты которых отличаются между собой на целое число. Будем обозначать через \bar{T} линейное преобразование плоскости и через T — соответствующее преобразование тора. Очевидно, что найдется такое k , что для любых пар точек $z_1 = (x_1, y_1)$, $z_2 = (x_2, y_2)$, для которых $|x_1 - x_2| < \frac{1}{k}$ $|y_1 - y_2| < \frac{1}{k}$, выполняется неравенство $\|\bar{T}z_1 - \bar{T}z_2\| \leq \frac{1}{3}$ (под нормой можно понимать обычную евклидову длину). Возьмем в качестве исходного разбиение A , образованное множествами $A_{ij} = \left\{ \frac{i}{k} \leq x < \frac{i+1}{k}, \frac{j}{k} \leq y < \frac{j+1}{k} \right\}$. Легко показать, что сдвиги $T^n A$ такого разбиения образуют базис. На основании следствия к теореме 1 имеем $h_T = h_T(A)$.

Сделаем следующее общее замечание. Пусть ξ — произвольное измеримое разбиение пространства M и D — конечное разбиение пространства M . Тогда для любого элемента разбиения $C \in \xi$

$$h(A \vee \dots \vee T^k A | D | C) \leq h(A \vee \dots \vee T^k A | C) \leq h(D | C) + h(A \vee \dots \vee T^k A | D | C). \quad (3)$$

Для дальнейшего нам понадобятся следующие две элементарные леммы, доказательство которых мы опустим.

Лемма 1. Для любого $\delta > 0$ существует такое $L(\delta)$, что на любом отрезке прямой $y = Ax + B$, длина которого больше $L(\delta)$, найдется точка, отстоящая от некоторой точки с координатами $(B + i, j)$, где i, j — целые числа, на расстояние, меньшее δ .

Лемма 2. Для параллелограмма с вершинами $(0, 0)$, (x, Ax) , (c, d) , $(c + x, Ax + d)$ число точек с целочисленными координатами, содержащихся внутри параллелограмма, при достаточно малом $\sqrt{c^2 + d^2}$ не превышает x .

Примем собственные прямые l^1, l^2 автоморфизма T за новые координатные оси, обозначаемые в дальнейшем через \tilde{x}, \tilde{y} . Соответствующие собственные значения обозначим через λ_1, λ_2 ($|\lambda_1| = |\lambda_2|^{-1} > 1$).

Рассмотрим разбиение γ квадрата $E = \{0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1\}$ на отрезки l , параллельные прямой l^2 и оканчивающиеся на сторонах квадрата E^* . Измельчением разбиения γ является разбиение γ_ϵ , получаемое следующим образом: каждый отрезок l делится точками вида $j \cdot \epsilon$ на отрезки l_ϵ длины ϵ и на не более чем два отрезка длины, меньшей ϵ .

Пусть $z_1 = (\tilde{x}, m\epsilon)$ и $z_2 = (\tilde{x}, (m+1)\epsilon)$ — концы некоторого отрезка l_ϵ . Тогда $T^{-n}l_\epsilon$ представляет собой отрезок, координаты концов которого имеют вид: $T^{-n}z_1 = (\tilde{x}\lambda_1^{-n}, m\epsilon\lambda_2^{-n})$, $T^{-n}z_2 = (\tilde{x}\lambda_1^{-n}, (m+1)\epsilon\lambda_2^{-n})$. Применяя лемму 1, получим, что при сколь угодно малых $\delta_1, \delta_2, \epsilon$ и достаточно большом n , зависящем от $\delta_1, \delta_2, \epsilon$, для каждого отрезка l_ϵ длины ϵ найдется содержащийся в нем отрезок \tilde{l}_ϵ постоянной длины $\epsilon' > (1 - \delta_2)\epsilon$ и такой, что $T^{-n}\tilde{l}_\epsilon$ есть отрезок, координаты (\tilde{x}, \tilde{y}) концов которого имеют вид $(\alpha, 0)$ и $(\alpha, \epsilon'\lambda_2^{-n})$, где $|\alpha| < \delta_1$. Пользуясь леммой 2, нетрудно показать, что из каждого отрезка \tilde{l}_ϵ можно выкинуть не более чем счетное число отрезков, общая условная мера которых при условии $**$ \tilde{l}_ϵ не превосходит $\frac{c\delta_1|\lambda_1|}{|\lambda_1| - 1}$, c — некоторый коэффициент, зависящий от тангенса угла наклона прямой l^2 к оси x , так что на оставшемся множестве условное распределение разбиения $A \vee \dots \vee T^n A$ не зависит от множества $T^{-n}\tilde{l}_\epsilon$.

* Идея применить разбиение γ принадлежит А. Н. Колмогорову.

** Понятие условной меры и условного распределения тождественно с понятием канонической системы мер и понятием условных вероятностей в теории вероятностей.

Итак, мы получаем следующую картину: из каждого отрезка l_ε длины ε можно выкинуть множество меры не большей $\varepsilon \left(\delta_2 + \frac{c\delta_1|\lambda_1|}{|\lambda_1|-1} \right)$ так, что на оставшемся множестве \tilde{l}_ε условное распределение разбиения $T^n A \vee \dots \vee T^{n+s} A$ при достаточно большом n не зависит от множества \tilde{l}_ε .

Пусть множество M_1 есть объединение таких множеств: 1) множеств $l_\varepsilon - \tilde{l}_\varepsilon$; 2) отрезков длины, меньшей ε , получающихся при делении отрезков l . Тогда $\mu(M_1) \leq 8\varepsilon + \delta_2 + \frac{c\delta_1|\lambda_1|}{|\lambda_1|-1} = \delta$. Возьмем разбиение D тора на множества M_1 и $M_2 = M - M_1$. Беря в формуле (3) в качестве ζ тривиальное разбиение, легко получим

$$(1-\delta) \frac{h(A \vee \dots \vee T^s A | M_2)}{s} \leq \frac{h(A \vee \dots \vee T^s A)}{s} \leq \frac{h(D) + h(A \vee \dots \vee T^s A | M_2)}{s} + 2\delta \log k. \quad (4)$$

Беря в (3) в качестве ζ разбиение γ , получим для отрезка $l \in M_1$

$$(1-\delta) \frac{h(A \vee \dots \vee T^s A | M_2 \cap l)}{s} \leq \frac{h(A \vee \dots \vee T^s A | l)}{s} \leq \frac{h(D|l) + h(A \vee \dots \vee T^s A | M_2 \cap l)}{s} + 2\delta \log k. \quad (5)$$

Как показано в $h(T^n A \vee \dots \vee T^{n+t} A | M_2) = h(T^n A \vee \dots \vee T^{n+t} A | M_2 \cap l)$ для $l \in M_1$. Поэтому, проинтегрировав (5) по l и воспользовавшись неравенством $h(T^n A \vee \dots \vee T^s A | M_2 \cap l) \leq h(A \vee \dots \vee T^s A | M_2 \cap l) \leq h(T^n A \vee \dots \vee T^s A | M_2 \cap l) + h(A \vee \dots \vee T^n A | M_2 \cap l)$

$$+ h(A \vee \dots \vee T^n A | M_2 \cap l) \quad (6)$$

при $n < s$, получим при достаточно большом s

$$\begin{aligned} \frac{(1-\delta) h(T^n A \vee \dots \vee T^s A | M_2)}{s} &\leq \frac{h(A \vee \dots \vee T^s A | \gamma)}{s} \leq \\ &\leq \frac{h(D|\gamma) + h(T^n A \vee \dots \vee T^s A | M_2)}{s} + 2 \left(\frac{n}{s} + \delta \right) \log k. \end{aligned} \quad (7)$$

Заметим, что n зависит только от δ . Поэтому, полагая в (4) и (7) $s \rightarrow \infty$, получим основное равенство:

$$h_T(A) = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{h(A \vee T A \vee \dots \vee T^s A | \gamma)}{s}.$$

Доказательство того, что $\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{h(A \vee \dots \vee T^s A | l)}{s} = \log |\lambda_1|$, требует элементарных геометрических соображений, которые мы опускаем.

Мы получаем, таким образом, новый метрический инвариант для автоморфизмов двумерного тора — модуль собственного значения.

Для эргодических автоморфизмов k -мерного тора, имеющих k действительных собственных значений, изложенные выше соображения обобщаются без труда. Энтропия их дается формулой

$$h_T = \sum_{|\lambda_i| > 1} \log |\lambda_i|.$$

В заключение выражаю благодарность А. Н. Колмогорову и В. А. Рохлину за ценные обсуждения рассмотренных здесь задач.

Поступило
23 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Колмогоров ДАН, 119, № 5 (1958). ² В. А. Рохлин, Усп. матем. наук, 4, 2 (30) (1949). ³ В. А. Рохлин, Изв. АН СССР, сер. матем., 13, 329 (1949). ⁴ А. Я. Хинчин, Усп. матем. наук, 11, № 1 (67), (1949).

Г. Д. СУВОРОВ

СООТВЕТСТВИЕ ГРАНИЦ ПРИ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ОТОБРАЖЕНИЯХ ПЛОСКИХ ОБЛАСТЕЙ С ПЕРЕМЕННЫМИ ГРАНИЦАМИ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 13 X 1958)

В этой заметке мы приводим краткое доказательство того, что теория простых концов последовательности плоских областей, сходящейся к невырожденному ядру, построенная в работе (1) в применении к конформным отображениям, может применяться и в случае топологических отображений более общей природы, охватывающем конформные, квазиконформные, гармонические и другие отображения.

1. Класс отображений C_k . Отображение $w = T(z) \equiv f_1(x, y) + if_2(x, y)$, $z \equiv x + iy$, плоской области D (открытой или замкнутой) принадлежит классу C_k в D (относительно системы прямоугольных координат x, y), $T \in C_k$, если f_1, f_2 принадлежат классу* BL в D и

$$\iint_D \sum_{i=1}^2 \text{grad}^2 f_i dx dy \leq k.$$

Лемма 1. Если последовательность отображений $\{T_n(z)\}$ ($n=1, 2, \dots$, $T_n \in C_k$ в D ; k не зависит от n) сходится равномерно внутри D к $T(z)$, то $T \in C_k$ в D .

Доказательство очевидным образом следует из (2), лемма 2.

2. Аналог теоремы Каратеодори для отображений класса C_k .

Теорема 1 ((3), IV. 5. а)**. Пусть $w = T_n(z)$, $T_n(0) = 0$, $n=1, 2, \dots$, отображает круг $Q_0: |z| < 1$ на области B_n , причем все B_n расположены в конечной части полости w и последовательность $\{B_n\}$ имеет невырожденное ядро относительно точки 0. Если $T_n \in C_k$ в Q_0 и $\tau_n = T^{-1}$, $\tau_n \in C_k$ в B_n , то можно определить последовательность целых чисел $\{n'\}$ такую, что: 1) $\{B_{n'}\}$ сходится относительно 0 к невырожденному ядру B_0 ; 2) $\{T_{n'}\}$ сходится к топологическому отображению T , $T(Q_0) = B_0$; 3) $\{\tau_{n'}\}$ сходится в B_0 к топологическому отображению $\tau = T^{-1}$.

Заметим теперь, что по (3), лемма IV. 3. а в условиях этой теоремы сходимости в 2) и 3) можно считать равномерной (непрерывной) внутри соответствующей области, и по лемме 1 отображения T и τ будут класса C_k соответственно в Q_0 и B_0 .

* Определение класса BL приведено, например, в (2), стр. 161.

** Мы приводим частный случай теоремы, доказанной впервые в работе (4), однако в работе (4) автор не приводит всех требуемых обоснований. В (3) вновь доказывается эта теорема — сначала для случая отображений с непрерывными частными производными, а затем проводится обобщение на более широкий класс ((3), гл. VII). По-видимому, это обобщение не охватывает класса C_k полностью. Поскольку доказательство этой теоремы базируется только на факте равностепенной непрерывности изучаемого класса отображений, а этот факт установлен в (2), в частности, и для отображений класса C_k , то применимую теорему, а также лемму IV. 3. а и теорему III. 13. а (3), используемые дальше, следует считать доказанными для топологических отображений класса C_k .

Если дополнительно к условиям теоремы считать последовательность $\{B_n\}$ сходящейся к невырожденному ядру B_0 , то для последовательностей $\{T_n\}$ и $\{\tau_n\}$ (в целом) не будут следовать утверждения 2) и 3). Действительно, топологическое отображение $T \in C_k$ не определяется заданием области $B_0 = T(Q_0)$. Для получения единственного предела T нужны дополнительные условия (например условия $T'_n(0) > 0$ в случае конформных отображений, тогда теорема дает известный результат Каратеодори).

Изложенное в этом пункте приводит к выделению следующего объекта исследования:

3. Условия, налагаемые на области и отображения. Пусть в плоскости комплексного переменного w дана последовательность односвязных однолистных областей $\{B_n\} \equiv B(B_0)$, $n = 1, 2, \dots$, $B_n \rightarrow 0$, расположенных в ограниченной части плоскости, сходящаяся к невырожденному ядру B_0 относительно точки 0. Пусть $w = T_n(z)$, $T_n(0) = 0$ — топологические отображения круга $Q_0: |z| < 1$ на области B_n и $\tau_n \equiv T_n^{-1}$ — обратные отображения, причем: $\alpha)$ T_n (соответственно τ_n) класса C_k в Q_0 (соответственно в B_n), k не зависит от n ; $\beta)$ T_n (соответственно τ_n) сходится равномерно (значит и непрерывно) внутри Q_0 (соответственно внутри B_0).

Из п. 2 следует: $\gamma)$ $\{T_n\}$ имеет пределом $T \in C_k$ в Q_0 , причем $T(Q_0) = B_0$, и $\delta)$ $\{\tau_n\}$ имеет пределом $\tau = T^{-1}$, $\tau \in C_k$ в B_0 .

4. Соответствие границ при отображении $\{T_n\}$.

Теорема 2. Пусть $\{T_n(z)\}$ — последовательность отображений круга Q_0 на области последовательности $\{B_n\} \equiv B(B_0)$. Условия п. 3 предполагаются выполненными. Тогда между граничными точками круга Q_0 и простыми концами последовательности $B(B_0)^*$ существует взаимно-однозначное соответствие ϕ , обладающее следующими свойствами: если последовательность $\{z_n\}$ точек круга $\bar{Q}_0: |z| \leq 1$ и последовательность $\{e_n\}$ простых концов областей B_n^{**} связаны равенством $T_n(z_n) \equiv e_n$, то при $z_n \rightarrow z_0$, $|z_0| = 1$ последовательность $\{e_n\}$ сходится к простому концу $\phi(z_0)$ последовательности $B(B_0)$, и обратно, из сходимости $\{e_n\}$ к простому концу e_b последовательности $B(B_0)$ следует сходимость $\{z_n\}$ к точке $\phi^{-1}(e_b)$.

Ограничимся приведением только схемы доказательства этой теоремы. Наряду с кругом Q_0 будем рассматривать последовательность совпадающих кругов $\{Q_n\} \equiv Q(Q_0)$, сходящуюся к Q_0 как к ядру. Теорема легко следует из теории простых концов $B(B_0)^{***}$ и следующих утверждений.

При отображении $\{T_n\}$: 1) всякий элемент последовательности $B(B_0)$ перейдет в элемент последовательности $Q(Q_0)$; 2) цепь элементов $B(B_0)$ перейдет в цепь элементов $Q(Q_0)$; 3) цепь элементов $B(B_0)$, определяемая цепью сечений ядра B_0 , сходящихся к единственной точке границы B_0 , перейдет в цепь элементов $Q(Q_0)$, определяемую цепью сечений ядра Q_0 , сходящихся к единственной точке границы Q_0 .

* Определение понятия «простой конец последовательности $B(B_0)$ », а также других понятий, используемых ниже (сходимость к простому концу $B(B_0)$, элемент, сечение, цепь элементов $B(B_0)$ и т. д.), см. в (1).

** Как и в (1), внутренние точки области B_n причисляются к множеству ее простых концов.

*** Теория простых концов $B(B_0)$ (1) — чисто геометрическая теория и имеет смысл безотносительно к каким-либо отображениям. Использование в (1) конформных отображений имеет вспомогательный характер. В этой связи следует различать применение теоремы 3 (1), с одной стороны, как вспомогательного средства для построения теории простых концов $B(B_0)$ и, с другой стороны, как средства, позволяющего просто решить вопрос о соответствии границ при конформных отображениях $\{T_n\}$ ((1), теорема 12). В этой последней роли в нашем случае теорема 3 (1) (и лемма 4 (1) непосредственно выступать не может, так как при ее доказательстве были использованы свойства аналитических функций (суперпозиция двух аналитических функций — функция аналитическая, неравенство Линделёфа).

Доказательство 1) следует из⁽³⁾ (теорема III. 13. а) и из факта равномерной непрерывности отображений T_n в замкнутом круге ((²), стр. 175—176) и может быть проведено по схеме доказательства леммы 4 в (¹). Утверждение 2) легко доказывается с использованием той же теоремы III. 3. а (³). Доказательство 3) получается из 1), 2) и теоремы III. 13. а (³) с использованием непрерывности предельного отображения τ замкнутой области B_0 (последнее следует из п. 3, δ) и (²), стр. 175—176).

5. Применение. В условиях п. 3 теория простых концов последовательности B (B_0) имеет те же применения, что и в случае конформных отображений; так, остаются справедливыми: теоремы 13, 14 (¹), заключения о равномерной непрерывности отображения $\{T_n\}$ замкнутого круга $|z| \leq 1$ на последовательность $\{B_n\}$, замкнутую «границей», и о равномерной непрерывности обратного отображения $\{T_n^{-1}\}$ ((¹), теорема 15). Теоремы I, II работы (³) также переносятся без изменений на наш случай. Если $T_n \equiv T$, $n = 1, 2, \dots$, в $|z| < 1$, то теорема 2 дает решение вопроса о соответствии границ при топологических отображениях класса S_k круга на область — результат, полученный впервые в работе (⁴).

Вообще, полученная теория в условиях п. 3 имеет те же применения при изучении отображения $\{T_n\}$, что и теория простых концов Каратеодори при изучении конформного отображения круга на область.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступило
7 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Д. Суворов, Матем. сборн., 33 (75), 1 (1953). ² Г. Д. Суворов, Матем. сборн., 45 (87), 2 (1958). ³ J. Lelong-Ferrand, Représentation conforme et transformations à intégrale de Dirichlet bornée, Paris, 1955. ⁴ J. Lelong-Ferrand, J. Math. pure et appl., 31, № 2, 103 (1952); 31, № 3, 245 (1956). ⁵ Г. Д. Суворов, Усп. матем. наук, 11, в. 3 (69), 177 (1956).

Л. П. ТАТАРЧЕНКО

СПЕКТР БЕРЛИНГА И СВЯЗАННЫЕ С НИМ АППРОКСИМАЦИОННЫЕ ТЕОРЕМЫ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 19 IX 1958)

Пусть $\alpha(x)$ — вещественная и непрерывная функция, удовлетворяет следующим условиям:

1. $\alpha(x+y) \leq C\alpha(x)\alpha(y)$.
2. $\alpha(mx) \geq \alpha(x)$ при $m \geq 1$.
3. $\alpha(0) = 1$.

4. $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln \alpha(x)}{1+x^2} dx < \infty$.

Будем обозначать через $M_{\langle \alpha \rangle}$ полное линейное нормированное пространство измеримых в каждом конечном интервале функций $F(x)$ с нормой, равной $\|F(x)\|_{\alpha} = \sup_{-\infty < x < \infty} \left| \frac{F(x)}{\alpha(x)} \right|$, а через $L_{\langle \alpha \rangle}$ — коммутативное нормированное

кольцо измеримых функций с нормой, равной $\|f(x)\|_{\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(-x) |f(x)| dx < \infty$.

Если $\alpha(x) = 1 + |x|^p$, где $p \geq 0$ — некоторое постоянное число, то $M_{\langle \alpha \rangle}$ и $L_{\langle \alpha \rangle}$ будем обозначать через $M_{\langle p \rangle}$ и $L_{\langle p \rangle}$. Операции сложения функций и умножения функции на скаляр в $M_{\langle \alpha \rangle}$ и $L_{\langle \alpha \rangle}$ будут обычными операциями сложения функций и умножения их на комплексное число. Произведение двух элементов $f_1(x)$ и $f_2(x)$ из $L_{\langle \alpha \rangle}$ определяется как свертка этих функций: $f_1 * f_2(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(t) f_2(x-t) dt$.

Каждая функция из $M_{\langle \alpha \rangle}$ порождает действующий в $L_{\langle \alpha \rangle}$ линейный функционал, который имеет вид $F\{f\} = \int_{-\infty}^{\infty} F(-t) f(t) dt = f * F(x)|_{x=0}$. Нормма функционала равна $\|F(x)\|_{\alpha}$.

Последовательность $\{F_n(x)\}$ функций из $M_{\langle \alpha \rangle}$ называют слабо сходящейся к функции $F(x) \in M_{\langle \alpha \rangle}$ ($F_n(x) \xrightarrow{\alpha, \text{сл}} F(x)$), если слабо сходятся линейные функционалы, порожденные функциями $F_n(x)$, т. е. если $\lim_{n \rightarrow \infty} f * F_n(x)|_{x=0} = f * F(x)|_{x=0}$ для любой функции $f(x) \in L_{\langle \alpha \rangle}$.

Пусть T — некоторое множество функций из $M_{\langle \alpha \rangle}$. Через T'_{α} будем обозначать множество функций пространства $M_{\langle \alpha \rangle}$, являющихся пределами слабо сходящихся последовательностей функций множества T . Трансфинитным замыканием будем называть множество $\tilde{T}_{\alpha} = \sum_a' \sum_{b \leq a} T_{\alpha}^b$, где внешнее суммирование распространено на все трансфинитные числа первого класса. Для этого множества справедливо соотношение $(\tilde{T}_{\alpha})' = \tilde{T}_{\alpha}$.

Пусть $F(x)$ — произвольная функция из $M_{\langle \alpha \rangle}$. Обозначим через $T_\alpha[F]$ множество всех функций $\Phi(x)$ вида

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x-t) f(t) dt,$$

где $f(t)$ пробегает все кольцо $L_{\langle \alpha \rangle}$.

Определение. Спектром \mathfrak{B}_F функции $F(x) \in M_{\langle \alpha \rangle}$ называется множество всех вещественных чисел λ , при которых функции $e^{i\lambda x}$ принадлежат множеству $\tilde{T}_\alpha[F]$. Это определение спектра было дано Берлингом ⁽¹⁾. Он же доказал основную теорему о непустоте спектра любой функции, отличной от нуля ($\|F(x)\|_\alpha \neq 0$).

В связи с определением спектра Берлинга естественным образом возникла важная задача о возможности слабой аппроксимации функций тригонометрическими полиномами с показателями из ее спектра (см., например, ⁽²⁾). Эта задача тесно связана с вопросом о строении замкнутых идеалов в кольце $L_{\langle \alpha \rangle}$. Наиболее общий результат, полученный в этом направлении, следующий ⁽⁶⁾: если граница спектра функции $F(x)$ не содержит совершенного всюду разрывного ядра, то существует последовательность тригонометрических полиномов с показателями только из спектра, слабо сходящаяся к $F(x)$. Если же граница спектра содержит совершенное всюду разрывное ядро, то вопрос о возможности аппроксимации такой функции тригонометрическими полиномами с показателями только из спектра, насколько нам известно, остается открытым.

Известно также, что если G — произвольное открытое множество, содержащее спектр \mathfrak{B}_F функции $F(x) \in M_{\langle \alpha \rangle}$, то существует последовательность тригонометрических полиномов

$$S_n(x) = \sum_k a_k^{(n)} e^{i\lambda_k^{(n)} x}$$

с показателями $\lambda_k \in G$, слабо сходящаяся к функции $F(x)$.

Целью настоящей работы является исследование возможности аппроксимации функций $F(x) \in M_{\langle \alpha \rangle}$ тригонометрическими полиномами с показателями только из спектра \mathfrak{B}_F .

В пространстве ограниченных функций существует единственная функция, имеющая спектр, состоящий из одной точки λ_0 — это функция $e^{i\lambda_0 x}$. В пространстве функций, растущих не быстрее, чем полиномы степени m , существует $m+1$ линейно независимых функций таких, что спектр каждой из них состоит только из одной точки λ_0 : $e^{i\lambda_0 x}$, $x e^{i\lambda_0 x}$, ..., $x^m e^{i\lambda_0 x}$. Ясно, что функцию $x^k e^{i\lambda_0 x}$ при $k = 1, 2, \dots$ невозможно аппроксимировать тригонометрическими полиномами с показателями из спектра, так как в данном случае эти полиномы имеют вид $C e^{i\lambda_0 x}$. Поэтому естественно аппроксимировать функции из $M_{\langle m \rangle}$ тригонометрическими полиномами вида

$$\sum_{k=-n}^n P_k(x) e^{i\lambda_k x}, \text{ где } P_k(x) \text{ — полиномы степени не выше } m.$$

Теорема 1. Если $F(x) \in M_{\langle m \rangle}$, то существует последовательность обобщенных тригонометрических полиномов $S_n(F, x) = \sum_{k=-n}^n P_k(x) e^{i\lambda_k x}$ с показателями λ_k только из спектра функции $F(x)$, сходящаяся к $F(x)$ равномерно в каждом конечном интервале и удовлетворяющая при всех $n = 1, 2, \dots$ неравенству

$$\sup_{-\infty < x < \infty} \left| \frac{S_n(F, x)}{1 + |x|^{m+1/2}} \right| \leq C \sup_{-\infty < x < \infty} \left| \frac{F(x)}{1 + |x|^m} \right|.$$

Из этой теоремы следует, что полиномы $S_n(F, x)$ слабо сходятся к $F(x) \in M_{\langle m \rangle}$, если эту функцию и аппроксимирующие полиномы рассматривать как элементы $M_{\langle m+1/2 \rangle}$.

Аналогичная, но менее точная теорема имеет место и для пространств $M_{\langle \alpha \rangle}$ при $\alpha(x) = e^{|x|^\beta}$ ($0 < \beta < 1$).

Теорема 2. Пусть $F(x) \in M_{\langle \alpha \rangle}$ при $\alpha(x) = e^{|x|^\beta}$ ($0 < \beta < 1$). Для любого $\varepsilon > 0$ можно построить последовательность обобщенных тригонометрических полиномов

$$S_n(F, x) = \sum_{k=-n}^n P_k(x) e^{i\lambda_k x}$$

с показателями только из спектра функции $F(x)$ такую, что

$$\sup_{-\infty < x < \infty} |F(x) - S_n(F, x)| e^{-|x|^{\beta+\varepsilon}} \rightarrow 0$$

при $n \rightarrow \infty$. При этом степени полиномов $P_k(x)$, вообще говоря, будут неограниченно расти при $n \rightarrow \infty$.

Для ограниченных функций имеет место следующее уточнение теоремы 1.

Теорема 3. Если $F(x) \in M_{\langle 0 \rangle}$ и существуют последовательность $\{h_n\} \rightarrow 0$ и число γ ($0 \leq \gamma \leq \infty$) такие, что расстояние от точки kh_n до ближайшей к ней точки спектра функции $F(x)$, лежащей в интервале $((k-1)h_n, (k+1)h_n)$, удовлетворяет неравенству $|kh_n - \lambda| \leq h_n^{1+\gamma}$, где k — произвольное целое число, то существует последовательность тригонометрических полиномов $S_n(F, x)$ с показателями только из спектра функции $F(x)$, сходящаяся к $F(x)$ равномерно в каждом конечном интервале и удовлетворяющая неравенству

$$\sup_{-\infty < x < \infty} \left| \frac{S_n(F, x)}{1 + |x|^p} \right| \leq C_p \sup_{-\infty < x < \infty} |F(x)|, \text{ где } p = \frac{1}{2(1+\gamma)}.$$

Следствие 1. Если $\gamma = \infty$, то указанные тригонометрические полиномы слабо сходятся к $F(x) \in M_{\langle 0 \rangle}$.

В этом случае строение спектра функции можно описать следующим образом:

а) Спектр \mathfrak{B}_F функции $F(x)$ содержит подмножества $\mathfrak{B}_F^{(1)} \subset \mathfrak{B}_F^{(2)} \subset \mathfrak{B}_F^{(3)} \subset \dots$ такие, что: $\mathfrak{B}_F^{(1)}$ содержит точки a_1, a_2, \dots , расстояния между которыми кратны h_1 ; $\mathfrak{B}_F^{(2)}$ содержит точки b_1, b_2, \dots , расстояния между которыми кратны h_2 , и т. д.

б) Если $kh_n \in \mathfrak{B}_F$ при некоторых k и n , то в открытом интервале $(k-1)h_n, (k+1)h_n$ нет точек спектра функции $F(x)$.

Заметим, что спектр функции, граница которого содержит совершенное всюду разрывное ядро, может удовлетворять условиям а) и б). Например, если $F(x) \in M_{\langle 0 \rangle}$ и имеет спектр \mathfrak{B}_F , лежащий в сегменте $[0, 1]$ и являющийся канторовым совершенным множеством P_0 , то этот спектр удовлетворяет условиям а) и б), и, следовательно, такую функцию можно слабо аппроксимировать тригонометрическими полиномами с показателями только из спектра.

Отсюда, очевидно, вытекает:

Следствие 2. Пусть $g(x) \in L_{\langle 0 \rangle}$ и нули преобразования Фурье этой функции образуют канторово множество P_0 . Тогда любая функция $\varphi(x) \in L_{\langle 0 \rangle}$, у которой преобразование Фурье тоже равно нулю на P_0 ,

принадлежит замыканию множества функций вида $\int_{-\infty}^{\infty} g(x-t) \phi(t) dt$,

где $\phi(t)$ пробегает все $L_{\langle 0 \rangle}$.

При доказательстве всех трех теорем использовались полиномы Левитана (³) и их обобщения (^{4,5}). При этом мы заменяли в этих полиномах показатели на ближайшие к ним точки спектра аппроксимируемой функции, частично разлагая экспоненту в ряд Тейлора (если $p > 0$), и оценивали полученную в результате этой операции погрешность.

Работа выполнена под руководством проф. В. А. Марченко, которому автор выражает свою глубокую благодарность.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
18 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Beurling, Acta Math., 77, 127 (1945). ² А. Я. Повзнер, ДАН, 57, № 8, 755 (1947). ³ Б. М. Левитан, ДАН, 15, № 4, 169 (1937). ⁴ Н. А. Ахиезер, В. А. Марченко, Уч. зап. Харьковск. гос. унив., 21, 5 (1949). ⁵ В. А. Марченко, Уч. зап. Харьковск. гос. унив., 22, 115 (1950). ⁶ В. А. Диткин, Уч. зап. МГУ, в. 30, кн. 3, 83 (1939).

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ТИХОНОВ и А. А. САМАРСКИЙ

ОБ ОДНОЙ НАИЛУЧШЕЙ ОДНОРОДНОЙ РАЗНОСТНОЙ СХЕМЕ

В работе (1) было найдено необходимое условие сходимости в классе кусочно-непрерывных и кусочно-гладких коэффициентов $Q_m(p)$ нормальной разностной схемы (см. (2)) $L_h^{(p)}$, применяемой для решения класса дифференциальных уравнений

$$L^{(p)}u = \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{p(x)} \frac{du}{dx} \right] = -f(x) \quad (0 < x < 1, \quad 0 < m \leq p(x) \leq M). \quad (1)$$

Ставится задача: найти «наилучшие» разности схемы, которые могут давать второй интегральный порядок точности в $Q_m(p)$ (1). Показано, что существует только одна наилучшая нормальная схема.

п. 1. Рассмотрим нормальную разностную схему

$$L_h^{(p)} y_i = \frac{1}{h^2} \left[\frac{y_{i+1} - y_i}{B_i} - \frac{y_i - y_{i-1}}{A_i} \right] \quad \left(h = \frac{1}{N} \right), \quad (2)$$

где $B_i = B[\bar{p}(s)]$, $A_i = A[\bar{p}(s)]$, $\bar{p}(s) = p(x_i + sh)$; A и B — нормальные (линейные, регулярные, положительные (3), не зависящие от h) и взаимно симметричные функционалы. Если $L_h^{(p)}$ удовлетворяет необходимому условию сходимости в $Q_1^Y(p)$, то она квазиконсервативна (1), т. е. функционал $A[\bar{p}(s)]$ определен для $-1 \leq s \leq 0$, $B[\bar{p}(s)]$ — для $0 \leq s \leq 1$, причем $B[\bar{p}(s)] = A[\bar{p}(1+s)] + \Gamma[\bar{p}(s)]$, где $\Gamma[\bar{p}(s)]$ — нуль-функционал. Иными словами,

$$\begin{aligned} B_i &= A_{i+1} + \Gamma[p(x_i + sh)] && \text{в } Q_m(p), \\ B_i &= A_{i+1} && \text{в } C_m(p). \end{aligned}$$

В дальнейшем мы будем рассматривать такие схемы.

п. 2. Пусть $p(x)$ имеет разрыв 1-го рода в точке $x = \xi = x_n + \theta h$, где $\theta = \theta(h)$, $0 \leq \theta \leq 1$, $n = n(h)$, и принадлежит классу $Q_m(p)$ ($m \geq 3$). Обозначая $u(x)$ некоторое решение дифференциального уравнения $L^{(p)}u$, а y_i — некоторое решение разностного уравнения $L_h^{(p)}y_i = 0$, получим для их разности $z_i = y_i - u(x_i)$ неоднородное уравнение

$$L_h^{(p)} z_i = \varphi_i,$$

где

$$\varphi_i = L_h^{(p)}u_i - (L^{(p)}u)_i.$$

Если $i \neq n$, $i \neq n+1$, то $\varphi_i = O(h^2)$ или $|\varphi_i| < Ch^2$. Выражения для φ_n и φ_{n+1} даны в (1) (формулы (3) и (4)).

Положим, по аналогии с (1), $p(x) = \hat{p}(x) + \tilde{p}(x)$, где $\hat{p}(x) = p_n = p(\xi - 0)$ при $x < \xi$; $\hat{p}(x) = p_n = p(\xi + 0)$ при $x > \xi$. Тогда будем иметь $1_n = A[\hat{p}(x_n + sh)] + A[\tilde{p}(x_n + sh)] = p_n + O(h)(A[1] = 1)$, $B_{n+1} = p_n + O(h)(B[1] = 1)$. Если $i \neq n$, то $B_i = A_{i+1}$ и $\kappa_i = B_i/A_{i+1} = 1$, т. е. условия леммы (при $\psi_i = \varphi_i$) из (1) выполнены.

Отсюда следует, что для того, чтобы полигональная функция $z(x, h)$ имела второй порядок малости по h , т. е. $|z(x, h)| < Ch^2$ при $h \rightarrow 0$ должны выполняться необходимые условия второго порядка точности:

$$\bar{\Delta}(\xi, h) = \frac{\varphi_n}{A_{n+1}} + \frac{\varphi_{n+1}}{B_n} = O(h), \quad \varphi_n = O(1), \quad \varphi_{n+1} = O(1) \quad (3)$$

(третье условие является следствием первых двух условий).

п. 3. Выражение для φ_n можно записать в виде

$$\varphi_n = \frac{w}{h} \left[\frac{\theta p_n + (1 - \theta) p_{n+1}}{B_n} - 1 \right] + O(1), \quad w = \frac{u'_n}{p_n} = \frac{u'_{n+1}}{p_{n+1}}.$$

Требование $\varphi_n = O(1)$ дает

$$B_n = \theta(h) p_n + [1 - \theta(h)] p_{n+1} + O(h).$$

С другой стороны, имеем

$$B_n = B[\hat{p}(x_n + sh)] + B[\tilde{p}(x_n + sh)] = \beta(\theta) p_n + (1 - \beta(\theta)) p_{n+1} + O(h).$$

Сравнивая оба выражения для B_n , получим $\beta(\theta) - \theta = O(h)$.

Совершим предельный переход по последовательности сеток $S_{\bar{N}_k}$ при $\bar{N}_k \rightarrow \infty$ ($\bar{h}_k \rightarrow 0$), а затем по последовательности сеток $S_{\bar{N}_k}$ при $\bar{N}_k \rightarrow \infty$ ($\bar{h}_k \rightarrow 0$) (см. (1)). В силу теоремы Чебышева (4) будем иметь

$$\beta_n(\theta_0) = \theta_0, \quad \beta_n(\theta_0) = \theta_0,$$

где θ_0 — любое число в интервале $(0, 1)$.

В силу положительности функционала B

$$\beta_n(\theta_0) - \beta(\theta_0) \geq 0, \quad \beta(\theta_0) - \beta_n(\theta_0) \geq 0.$$

Отсюда следует, что $\beta_n(\theta_0) = \beta(\theta_0) = \theta_0$. Таким образом, характеристическая функция $\beta(s)$ функционала B непрерывна и равна $\beta(s) = s$ ($0 < s < 1$).

Аналогично, из условия $\varphi_{n+1} = O(1)$ находим $\alpha(s) = 1 + s$ ($-1 < s < 0$) т. е.

$$A[\bar{p}(s)] = \int_{-1}^0 \bar{p}(s) ds, \quad B[\bar{p}(s)] = \int_0^1 \bar{p}(s) ds.$$

Схема $L_h^{(p)}$ консервативна.

Требование $\bar{\Delta}(\xi, h) = O(h)$ сводится к условию $\varphi_n + \varphi_{n+1} = O(h)$. Подставляя сюда полные выражения для φ_n и φ_{n+1} из (1), получаем $\varphi_n + \varphi_{n+1} = (0,5 - \theta)[(Lu)_n - (Lu)_{n+1}] + O(h) = O(h)$. Тем самым доказана следующая теорема.

Теорема 1. Второй интегральный порядок точности в классе Q_m среди нормальных схем $L_h^{(p)}$ может иметь только одна схема

$$L_h^{(p)} y_i = \frac{1}{h^2} \left[\frac{y_{i+1} - y_i}{A_{i+1}} - \frac{y_i - y_{i-1}}{A_i} \right] = \frac{1}{h^2} \Delta \left(\frac{1}{A_i} \nabla y_i \right), \quad (4)$$

$$A_i = \int_1^0 p(x_i + sh) ds = \frac{1}{h} \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x) dx.$$

Эта «наилучшая» схема консервативна (1). Можно показать, что схема (4) в самом деле реализует второй порядок точности в $Q_m(p)$ для одного уравнения $L_h^{(p)} y_i = 0$.

п. 4. Рассмотрим теперь неоднородное уравнение

$$L^{(p,q)}u = -f(x),$$

где

$$L^{(p,q)}u = L^{(p)}u - q(x)u = \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{p(x)} \frac{du}{dx} \right] - q(x)u \quad (0 \leq q(x) < M).$$

Для удобства изложения запишем это уравнение в виде

$$\mathcal{L}^{(p,q,f)}u = 0,$$

где $\mathcal{L}^{(p,q,f)}u = L^{(p,q)}u + f(x)$. Ему соответствует разностное уравнение

$$\mathcal{L}_h^{(p,q,f)}y_i = L_h^{(p,q)}y_i + F_i^h = 0,$$

где $L_h^{(p,q)}y_i = L_h^{(p)}y_i - l_i^h y_i$; $L_h^{(p)}$ — нормальная разностная схема (2); $l_i^h = l[q(x_i + sh)]$; $l[\bar{q}(\cdot)]$ — нормальный симметричный функционал, определенный на $Q_m(q)$ в интервале $-1/2 < s < 1/2$, а $F_i^h = F[f(x_i + sh)]$ обладает теми же свойствами, что и l_i^h .

Разностную схему $\mathcal{L}_h^{(p,q,f)}$, обладающую такими свойствами, будем также называть нормальной схемой.

Теорема 2. Для всякой сходящейся в классе $C_{m_p, m_q, m_f}(p, q, f) = \{C_{m_p}(p), C_{m_q}(q), C_{m_f}(f)\}$ однородной линейной трехточечной разностной схемы $\tilde{\mathcal{L}}_h^{(p,q,f)}$ можно указать нормальную схему $\mathcal{L}_h^{(p,q,f)}$, эквивалентную $\tilde{\mathcal{L}}_h^{(p,q,f)}$ в смысле сходимости и имеющую тот же порядок точности.

Теорема 3. Второй интегральный порядок точности в классе $Q_{m_p, m_q, m_f}(p, q, f) = \{Q_{m_p}(p), Q_{m_q}(q), Q_{m_f}(f)\}$ ($m_p \geq 3$, $m_q \geq 2$, $m_f \geq 2$) среди нормальных разностных схем $\mathcal{L}_h^{(p,q,f)}$ может иметь только одна схема

$$\mathcal{L}_h^{(p,q,f)}y_i = L_h^{(p,q)}y_i + F_i^h, \quad L_h^{(p,q)}y_i = \frac{1}{h^2} \Delta \left(\frac{1}{A_i} \nabla y_i \right) - l_i^h y_i, \quad (\beta)$$

$$A_i = \int_{-1}^0 p(x_i + sh) ds = \frac{1}{h} \int_{x_{i-1}}^{x_i} p(x) dx,$$

$$l_i^h = \frac{1}{h} \int_{x_{i-0,5}}^{x_{i+0,5}} q(x) dx, \quad F_i^h = \frac{1}{h} \int_{x_{i-0,5}}^{x_{i+0,5}} f(x) dx \quad (x_{i+0,5} = x_i + 0,5h).$$

Иными словами, пусть $u(x)$ — любое решение дифференциального уравнения $\mathcal{L}^{(p,q,f)}u = 0$; y_i — решение разностного уравнения $\mathcal{L}_h^{(p,q,f)}y_i = 0$, где $\mathcal{L}_h^{(p,q,f)}$ — нормальная схема; $z_i = y_i - u(x_i)$; $z(x, h)$ — полигональная функция. Если в классе $Q_{m_p, m_q, m_f}(p, q, f)$ имеет место оценка $z(x, h) = O(h^2)$, то, согласно теореме 3, нормальная схема $\mathcal{L}_h^{(p,q,f)}$ определена однозначно. Это и есть схема (β).

п. 5. Покажем, что результат теоремы 1 не зависит от специально формы записи дифференциального и разностного операторов. Рассмотрим дифференциальный оператор

$$L^{(k)}u = \frac{d}{dx} \left[k(x) \frac{du}{dx} \right].$$

Соответствующую ему однородную симметричную разностную схему за-

пишем в виде

$$L_h^{(k)} y_i = \frac{1}{h^2} b_i (y_{i+1} - y_i) - a_i (y_i - y_{i-1}), \quad (\alpha')$$

где $a_i = \Phi(l_1[\varphi(k(x_i + sh))])$; $b_i = \Psi(l_2[\phi(k(x_i + sh))])$; $l_1[f(s)]$ и $l_2[f(s)]$ — нормальные функционалы на $Q_m(f)$ для $-1 < s < 1$. Функция φ, ϕ, Φ и Ψ имеют производные второго порядка, удовлетворяющие условию Липшица.

Теорема 4. Среди разностных схем вида (α') существует единственная схема

$$a_i = \left[\int_{-1}^0 \frac{ds}{k(x_i + sh)} \right]^{-1} = \left[\frac{1}{h} \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{1}{k(x)} dx \right]^{-1}, \quad b_i = a_{i+1}, \quad (\alpha'')$$

которая может давать для однородного уравнения $L_h^{(k)} y_i = 0$ второй порядок точности в классе $Q_m(k)$, где $m \geq 3$.

Замечание 1. Очевидно, что схема (α') и есть наилучшая p -линейная ($p = 1/k$) схема (α) .

Замечание 2. Схема $a_i = 2k_{i-1, n} k_{i, n} / (k_{i-1, n} + k_{i, n})$, $k_{i, n} = k(x_i - 0)$, $k_{i-1, n} = k(x_{i-1} + 0)$ может давать второй порядок точности в $Q_m(k)$ только тогда, когда точка равна $\xi = x_n + \theta h$ коэффициента $k(x)$ совпадает либо с узловой точкой сетки ($\theta = 0$ или $\theta = 1$), либо находится посередине между соседними узловыми точками ($\theta = 0,5$).

Поступило
13 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 124, № 3 (1959). ² А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 122, № 4 (1958). ³ А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 122, № 2 (1958). ⁴ П. Л. Чебышев, Полн. собр. соч., 1, М.—Л., 1944, стр. 257.

Е. А. ЩЕГОЛЬКОВ

ОБ УНИФОРМИЗАЦИИ И РАСЩЕПЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ МНОЖЕСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 14 X 1958)

§ 1. Вопросу униформизации плоских множеств посвящен ряд работ Н. Н. Лузина ⁽²⁾, П. С. Новикова ^(3, 4), М. Кондо ⁽⁸⁾, А. А. Ляпунова ⁽⁶⁾, В. Серпинского ⁽⁹⁾, В. Янкова ⁽¹²⁾, В. Я. Арсенина ⁽¹¹⁾, Е. А. Щеголькова ⁽¹⁵⁾.

Основные понятия и некоторые результаты об униформизации изложены в обзорной статье В. Я. Арсенина и А. А. Ляпунова ⁽¹²⁾.

Целью настоящей заметки является сообщение о некоторых новых случаях униформизации плоских множеств.

Теорема 1. *Плоское A_2 -множество, пересекающееся с прямыми $x = \text{const}$ по замкнутым множествам и проектирующееся на ось абсцисс в B_2 -множество, униформизируется посредством B_2 -множества.*

Теорема 2. *Плоское \bar{A}_2 -множество, пересекающееся с прямыми $x = \text{const}$ по замкнутым множествам и проектирующееся на ось абсцисс в \bar{B}_2 -множество, униформизируется посредством \bar{B}_2 -множества.*

Класс \bar{A}_2 -множеств введен и изучен А. А. Ляпуновым в его работе ⁽⁷⁾. Они называются регулярно-разложимыми проективными множествами и составляют часть класса A_2 -множеств.

Теорема 3. *Существует плоское SA_2 -множество, пересекающееся с прямыми $x = \text{const}$ по конечному числу точек и проектирующееся на ось абсцисс в отрезок $[0, 1]$, которое не униформизируется ни B_2 -множеством, ни A_2 -множеством.*

На основании известного результата П. С. Новикова ⁽⁵⁾ о непротиворечивости законов отделимости для проективных множеств высших классов в системе аксиом теории множеств Геделя мы получаем непротиворечивость в системе аксиом Геделя следующего утверждения:

Теорема 4. *Начиная с некоторого n , плоское A_n -множество, пересекающееся с прямыми $x = \text{const}$ по замкнутым множествам и проектирующееся на ось абсцисс в B_n -множество, униформизируется посредством B_n -множества.*

Теорема 5. *Если плоское A_2 -множество является суммой конечного или счетного числа A_2 -множеств, пересекающихся с прямыми $x = \text{const}$ по замкнутым множествам, и проекция его на ось Ox есть B_2 -множество, то оно униформизируется посредством B_2 -множества.*

Теорема 5 остается справедливой, если в ее формулировке заменить A_2 на \bar{A}_2 и B_2 на \bar{B}_2 .

Теорема 6. *Если плоское B -множество пересекается с прямыми $x = \text{const}$ по множествам, некоторая порция которых есть F_σ , то его проекция на ось Ox есть B -множество и оно униформизируется посредством B -множества.*

Порцией линейного множества называется непустое пересечение этого множества с некоторым интервалом.

Следствие. Если простое B -множество пересекается с прямыми $x = \text{const}$ по неконденсированным множествам, то его проекция на ось Ox есть B -множество и оно униформизируется посредством B -множества.

Неконденсированными множествами С. Браун (¹⁰) называет такие линейные множества, некоторая порция которых не более чем счетна. Относительно плоских множеств, удовлетворяющих условиям следствия, С. Браун ранее доказала, что их проекции суть B -множества.

§ 2. Расщеплению плоских B -множеств на сумму счетного числа плоских B -множеств, обладающих более простой дескриптивной структурой, посвящен ряд работ (^{1, 6, 13, 14}).

В этой заметке рассматривается плоское B -множество, пересекающееся с прямыми $x = \text{const}$ по множествам типа F_σ . По поводу такого множества П. С. Новиков поставил следующую задачу: можно ли его представить в виде суммы счетного числа плоских B -множеств, пересекающихся с прямыми $x = \text{const}$ по замкнутым множествам? В заметке выделяется некоторый класс плоских B -множеств, для которых поставленный вопрос разрешается положительно.

Плоское множество E называется регулярным относительно линейного множества θ , лежащего на оси Ox , если замыкание проекции E на ось Ox не пересекается с множеством θ . В противном случае мы говорим, что E не регулярно относительно θ .

Пусть S — плоское элементарное G_δ . Прямоугольники, определяющие S , будем обозначать через δ .

Определение 1. а) Индекс регулярности прямоугольника δ относительно θ равен 0, $\text{Ind}(\delta/\theta) = 0$, если пересечение $S \cdot \delta$ регулярно относительно θ .

б) Индекс регулярности прямоугольника δ относительно θ равен трансфинитивному числу γ , $\text{Ind}(\delta/\theta) = \gamma$, если для всякого трансфинитного числа $\beta < \gamma$ разность $S \cdot \delta - S \cdot \sum_{\alpha < \beta} H_\delta^\alpha$ не регулярна относительно θ , но разность $S \cdot \delta - S \cdot \sum_{\alpha < \gamma} H_\delta^\alpha$ регулярна относительно θ .

H_δ^α есть сумма всех прямоугольников, подчиненных δ , индексы которых равны α .

Рассмотрим плоское B -множество E , пересекающееся с прямыми $x = \text{const}$ по множествам типа F_σ . Как известно, множество E может быть задано как проекция на плоскость Oxy пространственного множества Q типа G_δ .

Пусть $x_0 \in \text{Пр}_x(E)$, плоскость $x = x_0$ пересечет множество E по линейному множеству E_{x_0} типа F_σ , а множество Q — по плоскому множеству Q_{x_0} типа G_δ .

Определение 2. Индексом регулярности пространственного множества Q типа G_δ в точке x называется наименьшее трансфинитное число, превосходящее все индексы регулярности прямоугольников, определяющих плоское множество Q_x типа G_δ относительно SE .

Таким образом определена трансфинитная функция во всех точках проекции Q на ось Ox .

Теорема. Если плоское B -множество E , пересекающееся с прямыми $x = \text{const}$ по множествам типа F_σ , является проекцией G_δ с ограниченными индексами регулярности в точках проекции Q на ось Ox , то E расщепляется на счетную совокупность B -множеств, каждое из которых пересекается с прямыми $x = \text{const}$ по замкнутым множествам.

Представляется вероятным предположение, что всякое G_δ , проектирующееся в указанное плоское B -множество, имеет ограниченные индексы

регулярности. Из этого следовало бы, что всякое плоское B -множество такого типа допускает расщепление. Однако доказать это предположение автору не удалось.

Московский государственный педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
9 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Лузин, Лекции об аналитических множествах и их приложениях, М., 1953. ² N. N. Lusin, *Mathematica (Cluj)*, 4, 54 (1930). ³ П. С. Новиков, *Fund. Math.*, 17, 8 (1931). ⁴ П. С. Новиков, *ДАН*, 23, № 9, 864 (1939). ⁵ П. С. Новиков, *Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, АН СССР*, 39, 279 (1951). ⁶ А. А. Ляпунов, *ДАН*, 2, № 5, 276 (1934). ⁷ А. А. Ляпунов, *Матем. сборн.*, 20, № 1, 179 (1947). ⁸ M. Kondô, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 13, 287 (1937). ⁹ W. Sierpinski, *Mathematica (Cluj)*, 5 (1931). ¹⁰ S. Braun, *Fund. Math.*, 20, 166 (1933). ¹¹ В. Я. Арсенин, *Изв. АН СССР, сер. матем.*, № 2, 223 (1959). ¹² В. Я. Арсенин, А. А. Ляпунов, *Усп. матем. наук*, 5, № 5, 45 (1950). ¹³ З. И. Козлова, *Изв. АН СССР, сер. матем.*, 4, № 6, 479 (1940). ¹⁴ З. И. Козлова, *Изв. АН СССР, сер. матем.*, 15, № 3, 279 (1951). ¹⁵ Е. А. Щегольков, *ДАН*, 59, № 6, 1065 (1948).

С. О. ОБАШЕВ

ВЫБРОС В ЭМИССИИ H_{α}

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 20 X 1958)

В настоящее время не вызывает сомнений существование геоактивных потоков — выбросов солнечного происхождения, вызывающих явления, наблюдаемые на Земле. Частота появления различных эффектов, наблюдаемых в верхних слоях земной атмосферы, и их тесная корреляция с солнечной активностью говорят о том, что источниками геоактивных частиц являются видимые образования на поверхности Солнца.

По геомагнитным данным получается $v \sim 5 \cdot 10^7 \div 3 \cdot 10^8$ см·сек⁻¹. Существование потоков различных скоростей вызвано, видимо, степенью мощности солнечных образований, создающих потоки, а не общей активностью Солнца, ибо даже в глубоком минимуме активности наблюдаются потоки с максимальной скоростью, только число таких образований в максимуме больше.

Известен факт присутствия первых линий серии Бальмера в свечении полярных сияний. Смещение H_{α} в спектрах полярных сияний определенно указывает на то, что геоактивные потоки состоят главным образом из водорода и движутся со скоростью порядка $v \sim 7 \cdot 10^7 \div 3 \cdot 10^8$ см·сек⁻¹.

Следуя указанию ⁽¹⁾ о возможности спектроскопического обнаружения потоков в поглощении в интенсивных линиях солнечного спектра — в H и K ионизованного кальция, мы поставили специальные наблюдения ⁽²⁾ во время магнитных бурь и обнаружили слабое непрерывное поглощение максимальной протяженностью от центра линии, соответствующей скорости $\sim 10^8$ см·сек⁻¹, в фиолетовом крыле H и K ионизованного кальция. Средняя скорость, соответствующая максимуму поглощения, равна $680 \div 550$ км/сек. Эти результаты были подтверждены в линиях H_{α} , H и K ионизованного кальция А. Б. Северным ⁽³⁾, согласно данным которого спектр скоростей частиц имеет широкий диапазон в пределах потока.

Как указал Э. Р. Мустель ⁽⁴⁾, не исключена возможность наблюдения потока в эмиссии в результате весьма своеобразных условий возбуждения атомов в потоке. В этом случае поток создает линию излучения, смещенного от нормального положения вследствие эффекта Допплера.

В настоящей работе, исходя из указанных представлений о геоактивном потоке, мы обсуждаем наблюдательный материал, полученный на Коропальной станции Астрофизического института АН КазССР.

31 X 1957 г. на корональном спектрографе ⁽⁵⁾ получены три спектрограммы в области H_{α} одного и того же позиционного угла с небольшими интервалами времени (по 60 сек.). При этом круглая щель располагалась на расстоянии $60''$ от края Солнца.

На второй спектрограмме (см. рис. 1) была зарегистрирована, наряду с линией H_{α} протуберанца, узкая эмиссия, находящаяся на расстоянии 16 \AA от центра H_{α} в фиолетовую сторону. Если эту эмиссию отождествлять с геоактивными потоками — выбросами (ибо эмиссия на первой и третьей спектрограммах отсутствует), то скорость имеет порядок



Рис. 1. Спектрограмма области H_{α} , на которой видна эмиссия выброса. Длина волны растет влево

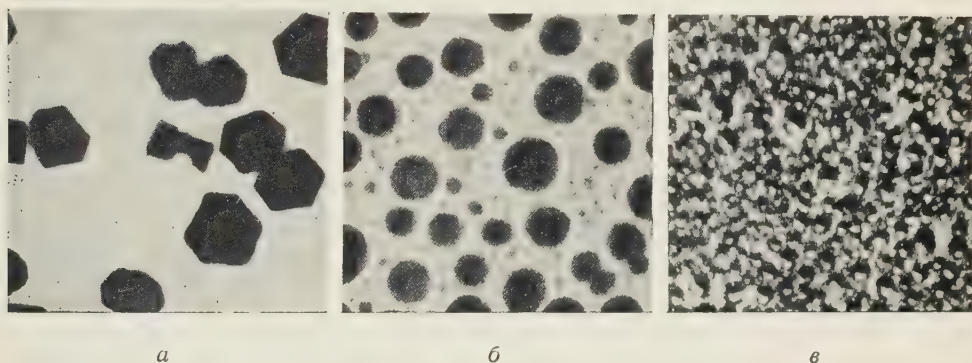


Рис. 1. *а* — структура Zn в начальной стадии конденсации ($43\,000\times$) ⁽¹¹⁾, конденсат состоит преимущественно из шестигранных кристалликов; *б* — структура Sn в начальной стадии конденсации ($170\,000\times$) ⁽¹²⁾, конденсат состоит из частиц круговой формы; *в* — микро-структура конденсата Bi, осажденного на стеклянную подложку при 170° и скорости конденсации $5\cdot 10^{-4}$ г/см²·сек

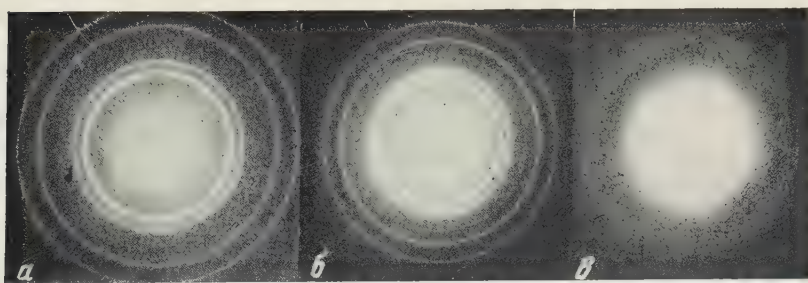


Рис. 4. Электронограммы тонкой медной пленки. *а* — исходная медная пленка (Cu); *б* — медная пленка после обработки рабочей газовой смесью (Cu_2O); *в* — медная пленка после обработки ее смесью паров акролеина (0,5—5,0%) с кислородом (15%) и азотом ($\text{CuO} + \text{полимер}$)

Л. Н. ГУСЕВА и А. А. БАБАРЭКО

**АНИЗОТРОПИЯ РАСШИРЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ
МАКСИМУМОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕДИ ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 24 III 1958)

При изучении дифракции рентгеновских лучей на деформированных металлах и сплавах, обладающих анизотропией упругих свойств, неоднократно наблюдалось анизотропное расширение дифракционных максимумов в зависимости от кристаллографического направления. Этот эффект связывали с анизотропией остаточной упругой деформации микрообластей кристаллитов таких металлов (¹⁻³).

В работах (^{4,5}) также отмечалось анизотропное расширение рентгеновских рефлексов деформированных твердых растворов меди с цинком и алюминием. Разделение по рефлексам 111 и 222 факторов, вызывающих расширение, позволило вычислить в направлении $\langle 111 \rangle$ для этих сплавов размеры областей когерентного рассеяния D и их относительную деформацию, определяемую по неоднородности периода кристаллической решетки $\delta a/a$ (⁵). Для твердых растворов больших концентраций (13 ат. % Al; 25 ат. % Zn) с явно выраженной анизотропией ширины линий было найдено, что дифракционное расширение вызывается в основном значительным уменьшением размеров областей когерентного рассеяния в результате деформации сплавов, а роль остаточных микронапряжений в расширении рефлексов относительно невелика. Оказалось, что для сплава Cu с 13 ат. % Al, исходя из найденной величины $\delta a/a$, этот эффект нельзя было объяснить только анизотропией упругой микродеформации. Представляло интерес оценить величину областей когерентного рассеяния по разным кристаллографическим направлениям в кристаллической решетке этого сплава после деформации напильной. Точность определения величины субмикрообластей в направлении $\langle 111 \rangle$ была $\pm 10\%$.

Дифракционные спектры получали автоматической регистрацией на установке УРС-50-И от фильтрованного железного излучения и съемкой в камере КМСП с диаметром кассеты 171,9 мм от монохроматического $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ излучения с последующим фотометрированием на регистрирующем микрофотометре МФ-4. Измерялась ширина линий $B = \int I/I_{\max}$, при этом интегральная интенсивность рефлекса определялась как площадь, заключенная между дифракционной кривой и линией фона. Фон устанавливался для всех участков спектра по точкам, наиболее удаленным от рефлексов, чтобы свести к минимуму ошибку в его определении вследствие размытия последних. Введение поправок на $K\alpha_{1,2}$ и инструментальное расширение, а также разделение факторов дисперсности и микронапряжений производились как было описано в работе (⁶) (вследствие отношения измеренной ширины к инструментальной $\sim 5:1$ уточнения поправочных формул не требовалось). Величина расширения вследствие дисперсности областей когерентного рассеяния рефлексов 200, 220 и 311, не имеющих в данном излучении вторых

порядков, вычислялась с применением графического метода из соотношения

$$\beta_{hkl} = \frac{(m_{hkl} + 2n_{hkl})^2}{m_{hkl} + 4n_{hkl}} \cdot *$$

где β_{hkl} — истинная ширина рефлекса hkl ; m_{hkl} — расширение, вызываемое дисперсностью областей когерентного рассеяния в данном направлении, и $n_{hkl} = n_{111} \frac{\lg \theta_{hkl}}{\lg \theta_{111}} \frac{E_{111}}{E_{hkl}}$ — расширение вследствие микронапряжений,

вычисленное с учетом анизотропии упругих свойств сплава, или, если опустить последний множитель, без учета их.

Модули упругости E_{hkl} были рассчитаны нами из упругих констант для сплава меди с алюминием близкого состава, опубликованных в работе (7).

В табл. 1 приводятся истинная ширина линий в радианах и вычисленные из нее средние размеры областей когерентного рассеяния D_{hkl} и коэффициенты анизотропии $A_D = D_{hkl}/D_{111}$ как с учетом, так и без учета анизотропии упругой микродеформации. Наименьшие средние размеры областей когерентного рассеяния ~ 80 Å были найдены в направлении $\langle 100 \rangle$ и наибольшие ~ 160 Å в направлении $\langle 111 \rangle$. Как видно, расчет D без учета анизотропии упругой микродеформации приводит к несколько большей разнице в размерах областей когерентного рассеяния по этим направлениям. Аналогичные размеры D_{100} и D_{111} были получены в работе

Таблица 1

Размеры областей когерентного рассеяния в Cu с 13% Al по различным $\langle hkl \rangle$, вычисленные с учетом анизотропии упругой микродеформации решетки (I) и без ее учета (II), $(\delta a/a)_{\langle 111 \rangle} = 2,6 \cdot 10^{-3}$

hkl	β в радианах $\cdot 10^3$	D_I в Å	D_{II} в Å	A_{D_I}	$A_{D_{II}}$	$\frac{E_{hkl}}{E_{111}}$
111	17	160	160	1,0	1,0	1,00
200	39	100	60	0,6	0,4	0,31
220	41	110	100	0,7	0,6	0,64

(8) для напильной α -латуни с 30% цинка методом фурье-анализа формы дифракционных рентгеновских линий.

Найденная величина анизотропии размеров областей когерентного рассеяния не может быть объяснена, если считать, что нарушение когерентности рассеяния, т. е. нарушение правильного периодического строения кристаллической структуры, происходит только вследствие сдвигов по системам плоскостей скольжения $\{111\}$, характерным для металлов с границентрированной кубической структурой, и образования при этом параллельных $\{111\}$ пачек скольжения с ошибками упаковки на их границах (8) или двойникования по $\{111\}$. Как нами было подсчитано, отношение средних размеров $D_{111} : D_{100} : D_{110}$ для пластинчатых и равноосных областей, ограниченных плоскостями $\{111\}$, не соответствует полученному экспериментально для сплава Cu с 13% Al соотношению 1 : 0,5 : 0,6. Следует отметить некоторое соответствие между величинами модуля E_{hkl} и размерами областей когерентного рассеяния по разным кристаллографическим направлениям; так, наименьшему значению модуля E_{100} соответствуют наименьшие средние размеры D_{100} . Следовательно, наиболее частые нарушения правильного периодического строения кристаллитов имеют место по плоскостям

* Это соотношение между β , m и n было получено (8), исходя из распределения интенсивности рефлексов, найденного методом гармонического анализа, $\frac{1}{1+\alpha x^2}$ в случае их расширения, обусловленного дисперсностью областей когерентного рассеяния, и $\frac{1}{(1+\epsilon x^2)^2}$ в случае микронапряжений. Мы не проводили гармонического анализа формы рефлексов, однако заметим, что для низших рефлексов изучаемого сплава, где доля m в измеренной ширине была велика, форма хорошо описывалась функцией $\frac{1}{1+\alpha x^2}$.

{100}, где силы межатомного взаимодействия минимальны. Однако такие нарушения в структуре не исключают и влияния процессов скольжения и двойникования на измельчение субструктуры.

Возможно, что соотношения между величинами областей когерентного рассеяния по разным $\langle hkl \rangle$ будут зависеть от характера процессов, протекающих во время деформации.

Казалось интересным определить размеры областей когерентного рассеяния по различным кристаллографическим направлениям после деформации для металла, обладающего изотропностью упругих свойств. В качестве такого объекта был выбран вольфрам, деформированный напильковой. Разделение факторов дисперсности и микронапряжений, приводящих к расширению линий, производилось по рефлексам 110 и 220 одного направления.

В табл. 2 приводятся размеры областей когерентного рассеяния в направлениях $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 211 \rangle$, вычисленные таким же способом, как и для сплава меди с алюминием. В пределах точности измерения $\pm 10\%$ в напильном вольфраме не наблюдалось анизотропии D .

Описанный факт анизотропного нарушения правильного периодического строения кристаллической решетки при деформации сплава с анизотропными упругими свойствами интересен сам по себе и, кроме того, имеет методическое значение при рассмотрении эффектов экстинкции и дифракционного расширения рефлексов рентгеновского спектра деформированных металлов. Полученные по размерам областей когерентного рассеяния результаты еще раз подтверждают необходимость применения при изучении искажений в деформированных сплавах с анизотропными упругими свойствами методики разделения факторов, вызывающих расширение, по рефлексам одного кристаллографического направления.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
18 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. М. Ровинский, ЖТФ, 12, 679 (1942). ² Ch. S. Smith, E. E. Stickley, Phys. Rev., 115, 64, 191 (1943). ³ R. J. Garrod, J. H. Auld, Acta Metallurg., 3, 190 (1955). ⁴ Л. Н. Гусева, ДАН, 113, 567 (1957). ⁵ Л. Н. Гусева, А. А. Бабарко, ДАН, 120, № 3, 518 (1958). ⁶ Л. И. Лысак, Вопросы физики металлов и металловедения. Сборн. работ. ЛМФ АН УССР, Киев, № 5, 45 (1954). ⁷ J. R. Neighbours, C. S. Smith, Acta Metallurg., 2, № 4 (1954). ⁸ В. Е. Wager, E. P. Warekois, J. Appl. Phys., 24, 951 (1953).

Ю. Н. ДНЕСТРОВСКИЙ и Д. П. КОСТОМАРОВ

ИЗЛУЧЕНИЕ МОДУЛИРОВАННОГО ПУЧКА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ПРОЛЕТЕ ЧЕРЕЗ КРУГЛОЕ ОТВЕРСТИЕ В ПЛОСКОМ ЭКРАНЕ

(Представлено академиком Б. А. Введенским 14 X 1958)

В настоящей заметке проводится расчет излучения, возникающего при пролете модулированного пучка электронов через круглое отверстие в бесконечно тонком идеально проводящем экране. Расчет проведен в диапазоне скоростей от $\beta = 0,1$ до $\beta = 0,99$ ($\beta = v/c$) с помощью численного решения интегрального уравнения на электронной машине «Стрела».

1. Введем цилиндрическую систему координат с осью z , проходящей через центр отверстия перпендикулярно плоскости экрана. Обозначим через a радиус отверстия, через S — плоскость $z = 0$; через S_1 и S_2 — части этой плоскости, совпадающие соответственно с экраном и отверстием. Все величины будем считать зависящими от времени по закону $e^{-i\omega t}$.

Пусть скорость частиц постоянна и параллельна оси z , причем плотность тока в пучке имеет вид $j_z = j(r) e^{ik_0 z}$ ($k_0 = \omega/v$), где $j(r)$ — функция, отличная от нуля в области $0 \leq r \leq b$, $b < a$.

Представим полное электромагнитное поле в виде $\mathbf{E}^{(n)} = \mathbf{E}^{(0)} + \mathbf{E}$, $\mathbf{H}^{(n)} = \mathbf{H}^{(0)} + \mathbf{H}$, где $\mathbf{E}^{(0)}$ и $\mathbf{H}^{(0)}$ — поле, создаваемое пучком в неограниченном пространстве, а \mathbf{E} и \mathbf{H} — добавочное поле, вызванное наличием экрана. В силу аксиальной симметрии отличными от нуля компонентами всех трех полей являются E_r , E_z и H_ϕ . Поле $\mathbf{E}^{(0)}$ и $\mathbf{H}^{(0)}$ легко может быть подсчитано. Оно экспоненциально затухает при $r \rightarrow \infty$ и не дает вклада в излучение. Таким образом, задача сводится к определению добавочного поля \mathbf{E} и \mathbf{H} , удовлетворяющего однородной системе уравнений Максвелла и смешанным граничным условиям в плоскости $z = 0$:

$$E_r|_{S_1} = -E_r^{(0)}|_{S_1}, \quad H_\phi|_{S_2} = 0.$$

Из векторного аналога формул Грина для данного поля получаем соотношение:

$$\mathbf{H}(M) = \frac{ik}{2\pi} \int_S [\mathbf{nE}] \frac{e^{ikR}}{R} ds = \frac{ik}{2\pi} \int_{S_2} [\mathbf{nE}] \frac{e^{ikR}}{R} ds - \frac{ik}{2\pi} \int_{S_1} [\mathbf{nE}^{(0)}] \frac{e^{ikR}}{R} ds. \quad (1)$$

Для точек $M \in S_2$ это соотношение приводит к интегральному уравнению Фредгольма первого рода, аналогичному уравнениям работы (3):

$$\int_{S_2} [\mathbf{nE}] \frac{e^{ikR}}{R} ds = \int_{S_1} [\mathbf{nE}^{(0)}] \frac{e^{ikR}}{R} ds. \quad (2)$$

Можно доказать, что рассматриваемая задача эквивалентна интегральному уравнению (2), т. е. что это уравнение имеет единственное решение, непрерывное во внутренних точках S_2 , с помощью которого по формуле (1) можно построить единственное решение интересующей нас задачи.

2. Введем безразмерные переменные $kr' = \rho'$, $kr = \rho$, $ka = \rho_0$ и представим известное и искомое электрические поля в виде

$$E_r^{(0)}|_{S_1} = 2 \frac{Ik}{c} \alpha \delta \frac{f(\rho)}{\rho}, \quad E_r|_{S_2} = 2 \frac{Ik}{c} \alpha \delta \frac{\psi_1(\rho) + i\psi_2(\rho)}{V_{\rho_0 - \rho}}, \quad (3)$$

где

$$I = 2\pi \int_0^b j(r) r dr; \quad f(\rho) = \frac{\gamma}{\beta \delta} \rho K_1(\gamma \rho);$$

$$\alpha = \frac{2\pi}{I} \int_0^b I_0(\gamma kr) j(r) r dr; \quad \gamma = \frac{V \sqrt{1 - \beta^2}}{\beta}; \quad \delta = \delta(\gamma \rho_0) = \gamma \rho_0 K_1(\gamma \rho_0);$$

I — полный ток пучка; α , γ и δ — безразмерные параметры. В выражении для $E_r|_{S_2}$ мы выделили множитель $\frac{1}{V_{\rho_0 - \rho}}$, поскольку электрическое поле имеет на ребре особенность указанного типа (4).

Подставляя выражения (3) в уравнение (2) и отделяя действительные и мнимые части, получим систему интегральных уравнений относительно вещественных функций $\psi_1(\rho)$ и $\psi_2(\rho)$, непрерывных на отрезке $[0, \rho_0]$:

$$\begin{aligned} \int_0^{\rho_0} \left\{ \frac{C_0(\rho, \rho') \rho'}{V_{\rho_0 - \rho'}} - \frac{\rho' \ln |\rho - \rho'|}{V_{\rho_0 - \rho'} (\rho + \rho')} \right\} \psi_1(\rho') d\rho' - \\ - \int_0^{\rho_0} \frac{S(\rho, \rho') \rho'}{V_{\rho_0 - \rho'}} \psi_2(\rho') d\rho' = \int_{\rho_0}^{\infty} C(\rho, \rho') f(\rho') d\rho', \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\rho_0} \frac{S(\rho, \rho') \rho'}{V_{\rho_0 - \rho'}} \psi_1(\rho') d\rho' + \int_0^{\rho_0} \left\{ \frac{C'_0(\rho, \rho') \rho'}{V_{\rho_0 - \rho'}} - \frac{\rho' \ln |\rho - \rho'|}{V_{\rho_0 - \rho'} (\rho + \rho')} \right\} \psi_2(\rho') d\rho' = \\ = \int_{\rho_0}^{\infty} S(\rho, \rho') f(\rho') d\rho', \quad 0 \leq \rho \leq \rho_0. \end{aligned}$$

Здесь

$$C(\rho, \rho') + iS(\rho, \rho') = \int_0^{2\pi} \frac{\exp[iV \sqrt{\rho^2 - 2\rho\rho' \cos \varphi + \rho'^2}]}{V \sqrt{\rho^2 - 2\rho\rho' \cos \varphi + \rho'^2}} \cos \varphi d\varphi,$$

$$C(\rho, \rho') = -\frac{\ln |\rho - \rho'|}{\rho + \rho'} + C_0(\rho, \rho'), \quad C_0(\rho, \rho') \text{ — непрерывная функция.}$$

Приближенное решение системы (4) строилось с помощью замены данной системы системой линейных алгебраических уравнений. Делалось это следующим образом: отрезок $[0, \rho_0]$ разбивался на 20 равных частей точками $\rho'_j = jh$, где $h = \rho_0/20$. На каждом отрезке $[\rho'_{j-1}, \rho'_{j+1}]$, (j — нечетное число) произведения непрерывных функций, входящих в ядро, на неизвестные функции $\psi_l(\rho'_j)$ заменялись интерполяционными полиномами второй степени. Интегралы от произведений интерполяционных полиномов на вы-

деленные сингулярные множители вычислялись через элементарные функции от ρ с коэффициентами, линейно зависящими от величины $\psi_l(\rho)$ ($l = 1, 2; j = 1, 2, \dots, 20$). Придавая ρ значения $\rho_i = ih$ и численно интегрируя правые части, мы получили систему 40 линейных алгебраических уравнений относительно 40 неизвестных $\psi_l(\rho_i)$. Ядра системы (4), а следовательно, и матрица построенной алгебраической системы не зависят от β .

Для фиксированного значения ρ_0 обратная матрица вычислялась один раз и затем умножалась на набор правых частей, соответствующих различным значениям параметра β : $\beta = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 0,96; 0,99$. Все расчеты проводились для четырех значений ρ_0 : 0,5; 1,2; 2; 4.

3. После того как найдены функции $\psi_1(\rho)$ и $\psi_2(\rho)$, определяющие E в отверстии, легко подсчитать величины, характеризующие излучение. Формула (1) для точек, расположенных в волновой зоне, принимает вид:

$$H_\varphi = \frac{2I}{c} \alpha \delta [\varphi_1(\vartheta) - \varphi_0(\vartheta) + i\varphi_2(\vartheta)] \frac{e^{ikR_0}}{R_0}, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi_l(\vartheta) &= \int_0^{\rho_0} \frac{J_l(\rho \sin \vartheta) \psi_l(\rho) \rho d\rho}{V_{\rho_0 - \rho}} \quad (l = 1, 2), \\ \varphi_0(\vartheta) &= \frac{\gamma}{\beta \delta} \int_{\rho_0}^{\infty} K_1(\gamma \rho) J_1(\rho \sin \vartheta) \rho d\rho = \\ &= \beta \frac{J_0(\rho_0 \sin \vartheta) \sin \vartheta + \gamma K_0(\gamma \rho_0) [K_1(\gamma \rho_0)]^{-1} J_1(\rho_0 \sin \vartheta)}{1 - \beta^2 \cos^2 \vartheta}; \end{aligned}$$

R_0 — расстояние от начала координат. Используя (5), получаем формулы для функции $\Phi(\vartheta)$, характеризующей угловое распределение излучения, для сопротивления излучения R в омах:

$$\Phi(\vartheta) = [(\varphi_1 - \varphi_0)^2 + \varphi_2^2] \sin \vartheta, \quad R = 30\alpha^2 \delta^2 \int_0^\pi \Phi(\vartheta) d\vartheta. \quad (6)$$

Зависимость сопротивления излучения от распределения плотности тока в пучке легко может быть исследована, поскольку она явно входит в выражение для R через параметр α . Заметим, что $\alpha > 1$; при $b \rightarrow 0$ $\alpha \rightarrow$

(случай бесконечно тонкого пучка). Если $j(r) = \text{const}$, то $\alpha = \frac{2}{\gamma kb} I_1(\gamma kb)$.

На рис. 1 и 2 приведены графики зависимости сопротивления излучения R от параметров β и ρ_0 при $\alpha = 1$.

4. В заключение рассмотрим некоторые предельные случаи и установим для них асимптотические формулы.

А. $\rho_0 \rightarrow 0$; тогда $\alpha \rightarrow 1$, $\delta \rightarrow 1$. В формулах (5) и (6) $\varphi_1 \rightarrow 0$, $\varphi_2 \rightarrow 0$ и в результате формулы (6) принимают вид:

$$\Phi(\vartheta) = \varphi_0^2 \sin \vartheta = \frac{\beta^2 \sin^3 \vartheta}{(1 - \beta^2 \cos^2 \vartheta)^2}, \quad R = 30 \left[\frac{1}{2} \left(\beta + \frac{1}{\beta} \right) \ln \frac{1 + \beta}{1 - \beta} - 1 \right]. \quad (7)$$

Для R мы получили формулу, которая совпадает с формулой для сопротивления переходного излучения, возникающего при прохождении модулированного пучка электронов через идеальную сетку⁽⁵⁾. График асимптотической кривой (7) приведен на рис. 1. При $\beta \rightarrow 1$ R имеет логарифмическую особенность; при $\beta \rightarrow 0$ $R = 40\beta^2$.

Б. $\beta \rightarrow 1$ ($\gamma \rightarrow 0$); тогда, как и в случае А $\varphi_1 \ll \varphi_0$, $\varphi_2 \ll \varphi_0$, мы находим

$$\Phi(\vartheta) = \varphi_0^2 \sin \vartheta = \alpha^2 \delta^2 \frac{J_0^2(\rho_0 \sin \vartheta) \sin^3 \vartheta}{(1 - \beta \cos^2 \vartheta)^2},$$

$$R = 30 \alpha^2 \delta^2 \int_0^\pi \frac{J_0^2(\rho_0 \sin \vartheta) \sin^3 \vartheta d\vartheta}{(1 - \beta^2 \cos^2 \vartheta)^2}. \quad (8)$$

Для фиксированных значений ρ_0 , $\gamma \rho \rightarrow 0$, и, следовательно, $\alpha \rightarrow 1$, $\delta \rightarrow 1$. На рис. 2 для случаев $\beta = 0,96$ и $\beta = 0,99$, наряду с кривыми, рассчитанными по формуле (6), пунктиром построены кривые, рассчитанные по асимптотической формуле (8).

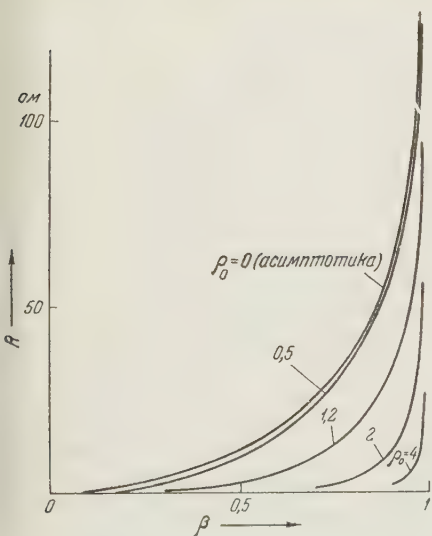


Рис. 1. Зависимость сопротивления излучения от β

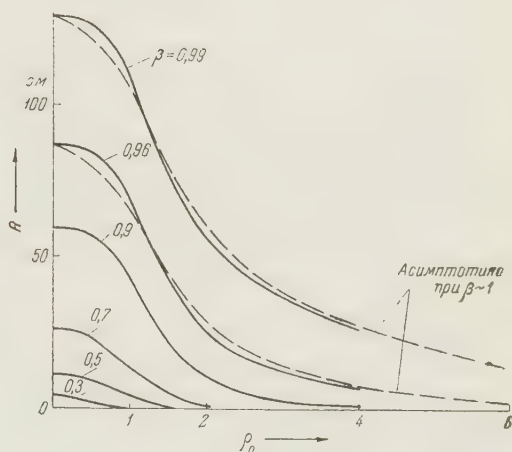


Рис. 2. Зависимость сопротивления излучения от ρ_0

В. $\beta \ll 1$, $\rho_0 \ll 1$; тогда задачу определения электрического поля в отверстии можно решать без учета запаздывания (¹, ², ⁶). В результате для R получается формула

$$R = 40\beta^2 \left(1 + \frac{\rho_0}{\beta}\right)^2 e^{-2\rho_0/\beta}.$$

При $\rho_0 = 0$, как и в случае А, будем иметь $R = 40\beta^2$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Н. Днестровский, Д. П. Костомаров, ДАН, **116**, 377 (1957).
² Ю. Н. Днестровский, Д. П. Костомаров, Радиотехника и электроника, **4**, в. 2 (1959). ³ Я. Н. Фельд, Основы теории щелевых антенн, М., 1948.
⁴ А. У. Маце, Zs. f. Phys., **126**, 606 (1949). ⁵ В. Б. Брагинский, Радиотехника и электроника, **1**, 225 (1956). ⁶ В. И. Бобринев, В. Б. Брагинский, ДАН, **123**, № 4 (1958).

Е. ПУЦЕЙКО

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 X 1958)

В развитие наших исследований оптической сенсibilизации полупроводников красителями (¹⁻⁴) настоящая работа посвящена изучению и рассмотрению фотоэлектрических свойств хлорофилла и его аналогов, находящихся в различных состояниях агрегации и адсорбированных на полупроводниках и некоторых металлах. Обнаружение и измерение фотоэффекта по спектру у порошкообразных полупроводников и красителей проводилось методом конденсатора по изменению диффузионной фото-э. д. с., возникающей в освещенной части полупроводника под влиянием модулированного освещения (⁵). Параллельно с методом конденсатора применялся и обычный метод фотопроводимости. Спектры сенсibilизации, полученные этими двумя методами, совпадали.

1. Собственный и сенсibilизированный фотоэффекты фталоцианинов. Автором (⁶) методом конденсатора было обнаружено появление диффузионной фото-э. д. с. в микрокристаллах фталоцианина без металла и фталоцианинов, содержащих металлы Mg и Cu. Аналогичный фотоэффект был обнаружен в порошках ряда фотографических сенсibilизаторов (⁷). Кривые спектрального распределения фото-э. д. с., полученные методом конденсатора, воспроизводили без искажений спектры поглощения этих красителей в слоях. Методом конденсатора для определения знака носителей фототока было показано, что у всех фталоцианинов, включая и безметалльный, носителями фототока являются электронные дефекты (^{6, 8}). Независимым приемом А. Т. Вартанян и И. А. Карпович (⁹) показали, что обработанные кислородом слои фталоцианинов, содержащие металлы, повышают темновую и световую проводимость, что указывает на перенос положительного заряда.

Как показано на рис. 1, в спектре поглощения слоев фталоцианина Mg, сублимированных в высоком вакууме, наблюдаются два максимума — у 630 и 700 мμ (кривая 1'), заметно смещенные и расширенные по сравнению с узкими максимумами 610 и 670 мμ, обычно наблюдаемыми для молекул этого пигмента в разбавленных растворах ацетона, эфира или этанола (кривая 3'). Интересно, что те же слои фталоцианина Mg, обработанные жидкими растворителями (купание в ацетоне, эфире, этаноле), обнаруживают еще одну дополнительную полосу поглощения с максимумом 820 мμ, приведенную на рис. 1, 2'. В отличие от микрокристаллов, сублимированные в вакууме слои фталоцианина магния не обнаруживают на воздухе фото-э. д. с. (⁸) и, по данным рентгеновского анализа, кристаллической структурой не обладают *. Появление фотоэффекта у таких слоев наблюдается после их термической обработки в парах воды или оснований. Форма спектральной кривой фоточувствительности слоев фталоцианина Mg, активированных нагреванием в парах воды и др., хорошо воспроизводит их спектры поглощения рис. 1, 1 и 2).

* Рентгенограммы получены в наших лабораториях.

Как было показано ранее (^{1,3,4}), адсорбция фталоцианина магния из растворов ацетона на окиси цинка приводит к появлению интенсивного узкого максимума фото-э. д. с. (рис. 1, 3) у 680 м μ , сдвинутого на 10–20 м μ по сравнению с максимумом этого пигмента в растворе. Совершенно аналогичные спектры сенсibilизации были получены нами методом фотопроводимости для фотосопротивлений окиси цинка, окрашенной фталоцианином Mg (рис. 2).

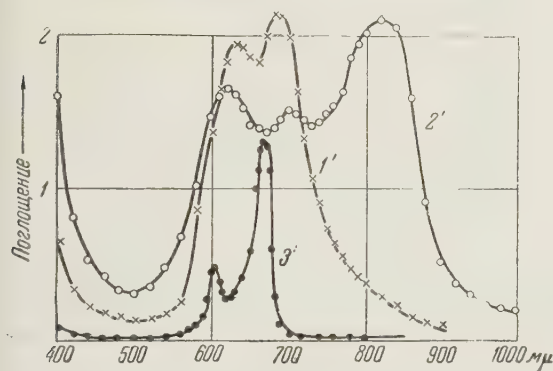
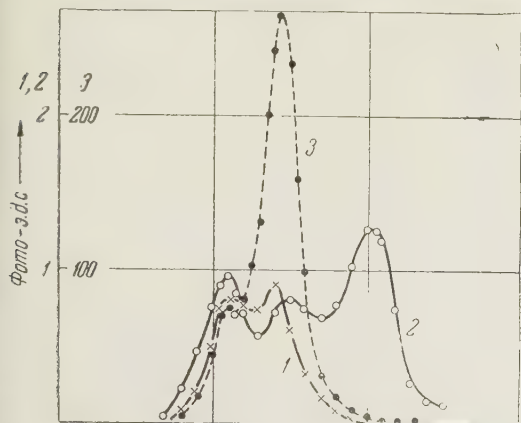


Рис. 1

Рис. 1. Спектральное распределение фото-э.д.с. фталоцианина Mg: 1 — сублимированный в вакууме слой фталоцианина Mg, активированный нагреванием в парах воды; 2 — тот же слой после обработки жидким ацетоном и нагревания в парах воды; 3 — фталоцианин Mg, адсорбированный из раствора ацетона ($\sim 10^{-4}$ мол/л) на окиси цинка. Спектры поглощения фталоцианина Mg: 1' — слой, сублимированный в вакууме; 2' — тот же слой после обработки его жидким ацетоном; 3' — раствор в ацетоне (около 10^{-4} мол/л)

Рис. 2. Спектральное распределение фотопроводимости (а) и фото-э.д.с. [б) в ZnO, окрашенной фталоцианином Mg

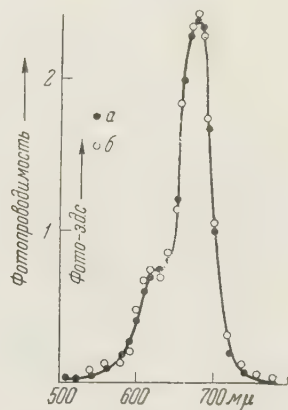


Рис. 2

отличается от кривой фотоэлектрической чувствительности того же красителя в виде твердого слоя. При оптимальном покрытии величина сенсibilизированного фотоэффекта на окиси цинка превосходит в 1000 раз и более собственный фотоэффект того же красителя в виде агрегированного слоя.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что сенсibilизация фотоэффекта на ZnO вызвана отдельными молекулами фталоцианина магния и не обязана собственной чувствительности пигмента в агрегированном состоянии.

2. Собственный и сенсibilизированный фотоэффекты хлорофилла и его аналогов. Появление фотопотенциала в твердых слоях хлорофилла, феофитина, а также фталоцианина магния, нанесенных на платиновые электроды, погруженные в раствор электролита, было обнаружено В. В. Евстигнеевым и А. Н. Терениным (¹⁰). Однако наши неоднократные попытки обнаружить методом конденсатора или фотопроводимости фотоэффект в твердых слоях хлорофилла и его произ-

водных, осажденных из концентрированных растворов на различные подложки (слюда, кварц, стекло), не приводили к успеху. Между тем, как указывалось ранее (^{3,4}), нанесение тех же пигментов хлорофилла из разбавленных растворов (аcetона, эфира, этанола и др.) на поверхность окисных полупроводников, как ZnO, HgO, SnO и др., приводит к интенсивной сенсibilизации фотоэффекта с резко выраженными спектральными максимумами, принадлежащими адсорбированным молекулам этого пигмента (^{1,3}).

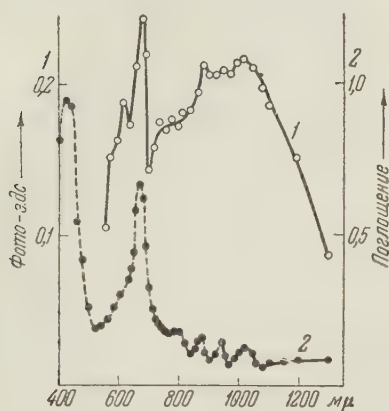


Рис. 3. 1 — спектральное распределение фото-э.д.с. в тонком твердом слое хлорофилла (a + b) на платине (в вакууме); 2 — спектр поглощения того же слоя хлорофилла (a + b) на платине по отношению к платине (на воздухе)

Привыкшим светом с частотой 150 гц. Слои платины наносились на слюдяные тонкие подложки путем катодного распыления. Осаждение слоев хлорофилла на платину производилось из концентрированных растворов аcetона, эфира, этанола.

Опыты показали, что тонкие слои хлорофилла в контакте с платиной уже на воздухе при освещении длиной волны 680 мк обнаруживают небольшую фото-э. д. с. порядка 10^{-5} — 10^{-6} в. Откачка воздуха до 10^{-4} мм повышала их фото-э. д. с. в несколько раз. Определение знака носителей фототока методом конденсатора показало, что ими у таких слоев являются положительные заряды.

На рис. 3, 1 приведен спектр фото-э. д. с. для тонкого слоя хлорофилла (a + b), осажденного из концентрированного раствора аcetона на Pt *. Обращает на себя внимание, что в вакуумных условиях в спектре фото-э. д. с. хлорофилла на платине, кроме главного максимума, расположенного у 680 мк, наблюдается широкая полоса фоточувствительности, простирающаяся в инфракрасную область спектра до 1,5 мк и далее. На рис. 3, 2 для сравнения приведен спектр поглощения того же слоя хлорофилла на Pt, оптическая плотность которого в максимуме имеет величину 0,7. Показательно, что при нанесении более толстых слоев хлорофилла на Pt фото-э. д. с. резко убывает. Отсюда следует, что фото-э. д. с. возникает на границе соприкосновения хлорофилла с металлом. Повышенное значение фото-э. д. с. в инфракрасной области спектра по отношению к спектру поглощения этого слоя на Pt не может быть приписано сегофильтовому эффекту слоя красителя, так как поглощение в этих слоях мало. Появление интерференционных полос, заметных в поглощении и фотоэффекте, обусловлено, по-видимому, двукратным отражением света от платины в области слабого поглощения хло-

* Кривые спектрального распределения фото-э.д.с. у слоев хлорофилла и др. измерялись в области линейной зависимости фото-э.д.с. от освещенности.

офилла. Аномальное продолжение инфракрасной чувствительности в область длинных волн, по-видимому, вызвано образованием бактериохлорофилла на платиновом контакте в результате гидрирования.

На рис. 4 приведен спектр фото-э. д. с. для слоя этилхлорофиллида, осажденного на платину из концентрированного раствора смеси растворителей по Якобсу, Рабиновичу и Холту (^{12,13}). Максимум фото-э. д. с. у такого слоя расположен у 685 мμ и соответствует спектру поглощения коллоидного этилхлорофиллида (рис. 4, 1). Однако дополнительная обработка этого слоя в парах влажного ацетона в вакуумных условиях не только повышает фотоэффект, но и заметно сдвигает главный максимум фото-э. д. с. в красную область спектра, достигая 720 мμ (рис. 4, 2). Этот максимум совпадает по положению с максимумом спектра поглощения для двумерных пленок кристаллического этилхлорофиллида (^{12,13}). Очевидно, платина и влага благоприятствуют образованию кристаллического хлорофилла. При исследовании кристаллических слоев метилхлорофиллида (a + b) * нами было обнаружено, что такие слои уже на воздухе при комнатной температуре обладают собственной фото-э. д. с. Подобно слоям хлорофилла и этилхлорофиллида на платине, носителями фототока у кристаллических слоев метилхлорофиллида являются положительные заряды, а максимум фото-э. д. с. расположен у 720—730 мμ.

Спектральная кривая сенсibilизированного хлорофиллом фотоэффекта ZnO, как и в случае фталоцианина Mg, воспроизводит во всех деталях структуру пигмента в разбавленном растворе (^{3,4}) и отличается от спектра фото-э. д. с. хлорофилла в компактном слое.

Из этих опытов также следует, что сенсibilизирующая способность хлорофилла, обладающего дырочной проводимостью по отношению к электронным полупроводникам типа ZnO, не может быть приписана переносу электрона от пигмента к окиси цинка. Полученные данные являются еще одним доводом, выдвигаемым нами в пользу представления о механизме сенсibilизации как о передаче энергии (¹⁴).

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину за советы и ценную дискуссию по этой работе.

Поступило
1 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ДАН, 90, 1005 (1953). ² Е. К. Пуцейко, ДАН, 81, 1071 (1953). ³ Е. К. Пуцейко, Радиотехника и электроника, 1, 364 (1956). ⁴ А. Теренин, Е. Пуцейко, И. Акимов, J. Chim. Phys., 54, 716 (1957). ⁵ L. Bergman, T. Hänsler, Zs. f. Phys., 100, 50 (1936). ⁶ Е. Пуцейко, ДАН, 59, 471 (1948); 67, 1009 (1949). ⁷ Е. Пуцейко, ЖФХ, 22, 1172 (1949). ⁸ Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ЖФХ, 30, 1019 (1956). ⁹ А. Т. Вартамян, И. А. Карпович, ДАН, 111, 561 (1956). ¹⁰ В. В. Евстигнеев, А. Н. Теренин, ДАН, 81, 2923 (1951). ¹¹ R. C. Nelson, J. Chem. Phys., 27, 864 (1957). ¹² E. E. Jacobs, A. S. Holt, J. Chem. Phys., 20, 1326 (1952); 22, 142 (1954). ¹³ E. E. Jacobs, A. S. Holt, E. Rabinowitch, J. Chem. Phys., 22, 142 (1954). ¹⁴ А. Теренин, Е. Пуцейко, J. de Chim. Phys, в печати (1958).

* Образцы кристаллического метилхлорофиллида были получены из Ботанического института АН СССР.

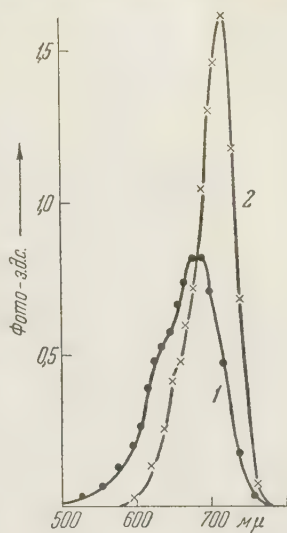


Рис. 4. Спектральное распределение фото-э. д. с. в слое этилхлорофиллида (a + b), осажденного из концентрированного раствора смеси растворителей на платине. 1 — в вакууме; 2 — после адсорбции паров влажного ацетона

А. В. СТЕПАНОВ

О СИЛАХ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ ЭЛЕМЕНТОВ V и VI ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 12 VIII 1958)

1. Как известно, элементы начала V и VI групп периодической системы кристаллизуются в типично молекулярные решетки. В структуре кристаллов остальных элементов этих групп также можно выделить «молекулы», что указывает на наличие неоднородности связей в кристаллах этих элементов. В данной работе вводится понятие о степени молекулярности кристаллов $\beta = {}^vU/{}^mU$, где vU — энергия внутримолекулярного, а mU — энергия межмолекулярного взаимодействия, отнесенные к одной связи. Затем делается попытка провести грубую оценку этой величины для кристаллов элементов V и VI групп, главным образом для кристаллов Sb, Bi, Te, в отношении которых вопрос о степени отклонения междучастичных связей от однородных оставался неясен.

2. Все элементы V и VI групп образуют прочные двух- или многоатомные молекулы. Свойства этих молекул приведены в табл. 1. По-видимому, эти молекулы сохраняются и в кристаллах веществ, что подтверждается равенством расстояния r_{\min} наименьшему расстоянию между атомами в кристалле r_{\min} и возможностью выделения в структуре кристаллов молекул. Отсюда следует, что

$${}^mU \cong D \text{ или } E. \quad (1)$$

3. С целью оценки энергии межмолекулярного взаимодействия mU предполагаем, что энергия взаимодействия между атомами выражается двухчленной формулой, один из членов которой характеризует зависимость сил притяжения, а другой — зависимость сил отталкивания от расстояния. Затем вычисляем свойства (энергию решетки rU и модуль объемной сжимаемости rM) гипотетического кристалла, имеющего плотно упакованную гранецентрированную решетку, между всеми атомами которой действуют те же силы, что и между атомами в изолированной молекуле. Величина этих сил дана в табл. 1 (D , E и K). Вычисления проводятся по формулам

$${}^rU = \rho D = 8,42D \text{ или } {}^rU = 8,42E; \quad {}^rM = 1,34 \frac{K}{m_r}, \quad (2)$$

следующим из теории решеток, при учете взаимодействия всех атомов.

Подсчитанные по (2) величины rU и rM сравниваем с соответствующими величинами, наблюдаемыми на реальных кристаллах (${}^rU/\Lambda$, ${}^rM/M$,

$${}^rM_i/M_{i\max}, {}^rM_i/M_{i\min}).$$

Естественно, что данные, полученные из формул (2) и из опыта, должны расходиться. Это расхождение обусловлено: 1) различием в строении гипотетического и реального кристаллов; 2) различием в степени междоатомного взаимодействия (в среднем по всем направлениям). Обе причины зависят от имеющей место в реальном кристалле степени отклонения междоатомных связей от однородных.

Молекулы	Свойства молекул по данным опыта				Свойства реальных кристаллов по данным опыта				Свойства гипотетич. кристаллов по формулам (1)		Сравнение свойств гипотетич. и реальных кристаллов				Энергия межмолекулярн. взаимодействия			
	равновесн. расстояния между атомами, Å (1)	энергия диссоциации D, ккал (1)	средн. энергия связи на 1 связь E, ккал (2)	силовая постоянная K, см/дин · 10 ⁻⁴	r _{min} , Å	r _{max} , Å	темплота сублимации Δ, ккал/моль (3)	модуль объёмн. сжимаемости M, км ³ /моль, T = 0° K	M _{max} /M _{min} , T = 300° K	энергия решетки U, ккал/моль	модуль объёмн. сжимаемости M ₁ , км ³ /моль · 10 ⁻⁴	γ U / Δ	γ M / M	γ M _l / M _{lmax}	γ M _l / M _{lmin}	MU, ккал/моль	RT _п , ккал/моль	
N ₂	1,09	225		2,28	1,09	4,04	1,5	200		1890	2,70	1260	13	500			0,17	0,126
P ₂	1,89	116		5,56	2,21	3,87	17,7	520		980	40	57	800				0,15	0,634
As ₂		90,8		4,85	2,51	3,15	30	3680		770	27	21	80				1,1	2,0
Sb ₂		69		2,62	2,87	3,37	40	3800	3,12	620	13	14	33	20	63		1,2	1,18
Bi ₂		39,6		1,81	3,10	3,47	47,8	3600	2,36	330	7,8	7	22	16	39		1,0	1,1
O ₂	1,20	117		11,8	1,20	4,70	1,74	200		990	130	570	6600				0,2	0,78
S ₂	1,92	101		4,96	2,10	3,30	30	260	2,4	850	35	28	1370				0,07	0,78
Se ₂	2,08	65		3,54	2,32	4,40	20	970		550	25	28	260				0,25	0,98
Te ₂	{ 2,59 2,86 2,21	53		2,36	2,86	4,44	25	2000	6,66	450	13	18	63	16	105		0,5	1,4
P ₄			48	1,68 (2)	2,21	3,87	17,7	520		400	12	23	240				0,2	0,63
As ₄	2,44		35		2,51	3,15	30	3300	>7	290	8,2**	9,7	24				1,5	2,0
Sb ₄			29			3,37	40	3800	3,12	260	4,6**	6,5	11	7	20		1,6	1,8
Bi ₄			16*			3,47	47,8	3600	2,36	140	2,7**	2,9	7	5	13		1,3	1,1
Se ₈	2,12		64	2,31 (2)	2,10	3,30	30	260	2,4	540	18	18	680				0,1	0,78
Se ₆	2,32		41		2,32	4,40	20	170		610	12**	30	130				0,3	0,18
Te ₈			34*		2,86	4,44	25	2000	6,66	290	6**	12	31	8	52		0,7	1,4

* Значения E для Bi₄ и Te₈ предположительны. Они получены из значений D , уменьшенных в случае Bi в E_{As_4}/D_{As_4} , а для Te в E_{Se_4}/D_{Se_4} раз.

** При вычислении $гМ$ для As₄, Sb₄, Bi₄, Se₆, Te₆ были взяты значения K двухатомных молекул, уменьшенные в случае As, Sb и Bi в K_{P_4}/K_{P_2} , а в случае Se и Te в K_{S_8}/K_{S_2} раз.

Мерой расхождения результатов подсчета по (2) и данных опыта могут служить отношения ${}^rU/\Lambda$ или ${}^rM_l/M_{l\min}$. Здесь M_l — модуль линейной сжимаемости, $M_{l\min}$ — наименьшее значение модуля линейной сжимаемости. В первом приближении ${}^rU/\Lambda \cong {}^rM_l/M_{l\min} \cong {}^bU/{}^mU = \beta$ *. Таким образом, зная bU из (1), оказывается возможным оценить mU .

4. Для Sb, Bi, S, Se и Te имеющиеся данные о теплоте сублимации в разных справочниках сильно отличаются друг от друга. По-видимому, величина ${}^rM_l/M_{l\min}$ более правильно характеризует отношение «больших» и «малых» сил в кристалле. Поэтому в дальнейшем полагаем, что ${}^rM_l/M_{l\min} \cong {}^bU/{}^mU = \beta$, а если $M_{l\min}$ неизвестно, то ${}^rM/M = \beta$. При этом полагаем, что ${}^rM_l = 3{}^rM$.

Вычисленные отсюда значения mU (энергии «малых» сил, отнесенных на одну связь) приведены в табл. 1. mU — малая величина даже для Sb, Bi и Te. Из табл. 1 видно, что ${}^mU \cong RT_n$, где R — газовая постоянная, T_n — температура плавления (хуже всего это равенство выполняется для S и Se).

Таким образом, силы, определяющие существование кристаллов Sb, Bi и Te, должны определяться энергией mU , так же как это имеет место для кристаллов азота и кислорода.

Так же как в типичных молекулярных кристаллах, в кристаллах Sb, Bi и Te могут протекать процессы двух типов: энергия активации одних будет определяться bU , а других mU . Приведенные здесь сведения существенны для понимания различных свойств рассмотренных здесь веществ, в том числе диффузионных, механических, электрических и др.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
25 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Herzfeld, *Molecular Spectra Diatomic Molecules*, N. Y., 1939; *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, N. Y., 1945. ² Landolt-Börnstein, *Tabellen*, 1, 1951; T. L. Cottrell, *The Strength of Chemical Bonds*, London, 1954. ³ Ф. Зейтц, *Современная теория твердого тела* 1949.

* Хуже всего это соотношение выполняется для S и Se.

П. Н. БОЙКО, Г. Ш. ЛИВШИЦ и Т. П. ТОРОПОВА

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИНДИКАТРИС РАССЕЯНИЯ
В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ**

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 24 X 1958)

В 1957 и в 1958 гг. в Астрофизическом институте Академии наук КазССР в отделе атмосферной оптики велись исследования индикатрис рассеяния света в приземном слое атмосферы путем прожекторных измерений. Измерения яркости света, рассеянного по различным направлениям воздухом, освещенным прожекторным пучком, проводились при помощи специально сконструированного для этой цели фотоэлектрического фотометра. Он состоял из горизонтальной трубы, монтированной на кронштейне, который был насажен на вертикальную ось и вращался вокруг нее на подшипниках. Внутри фотометра помещались две линзы, расстояние между которыми равнялось сумме их главных фокусных расстояний (схема Фабри). В общей фокальной плоскости обеих линз расположена сменная диафрагма, определяющая поле зрения прибора. За схемой Фабри помещен фотоумножитель ФЭУ-19, соединенный с усилителем, собранным по схеме В. И. Мороза (дифференциальный катодный повторитель) ⁽¹⁾. Фотокатод фотоумножителя расположен в плоскости изображения объектива, даваемого второй линзой схемы Фабри. Для уменьшения рефлексов труба фотометра зачернена и имеет ряд кольцеобразных диафрагм. Для стандартизации употреблялся темный экран, расположенный на рычаге, который по желанию мог быть поднят или опущен совместно с этим экраном. Прямой параллельный пучок света создавался специально сконструированным прожектором.

Фотометр поворачивался под разными углами θ по отношению к направлению прямого пучка. Угол поворота фиксировался стопором, закрепляющим фотометр через каждые 10° .

На пути параллельного пучка ставилась прямоугольная диафрагма, которая может вращаться вокруг вертикальной оси и также фиксируется стопором. При повороте фотометра на угол $z = 90^\circ - \theta$ по отношению нормали к световому пучку на тот же угол поворачивается и диафрагма. Этим достигается: 1) оптическая длина пути вдоль освещенного прямым светом объема воздуха остается постоянной, 2) снижается градиент фотометрируемых яркостей.

При помощи описанного фотометра проводились измерения относительных и абсолютных индикатрис рассеяния света. Методика наблюдений состояла в измерениях интенсивности света прожекторного пучка, рассеянного под различными углами. Для получения относительных индикатрис интенсивность рассеянного света при угле рассеяния $\theta = 90^\circ$ была принята за единицу. Для того чтобы получить абсолютную индикатрису рассеяния $\mu(\theta)$, т. е. световой поток, рассеянный единицей объема (1 см^3) воздуха в данном направлении в единицу телесного угла, выраженный в единицах падающего потока, проводились также измерения яркости стандартного экрана, освещенного прожекторным пучком. Абсолютная индикатриса определяется из выражения:

$$\mu(\theta) = \frac{B(\theta)}{B_0} \frac{A}{\pi h \cos z}, \quad (1)$$

где $B(\theta)$ — яркость рассеянного света в направлении θ ; B_s — яркость экрана; A — альbedo экрана (определялось путем сравнения с экраном, покрытым окисью магния); h — ширина пучка, z — угол между осью фокусометра и нормалью к прожекторному пучку.

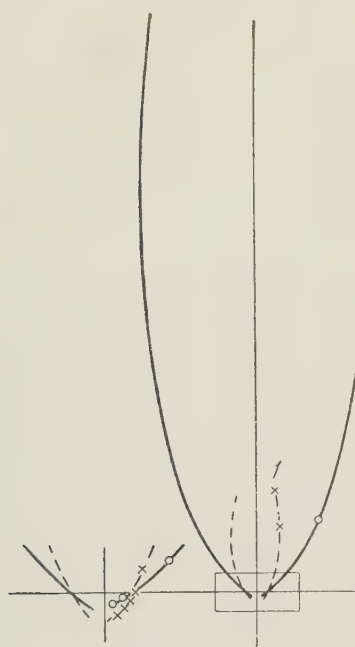


Рис. 1. 1—3 X 1957 г., 2—11 X 1957 г.

Формула (1), применяемая для фотоэлектрической методики, выводится аналогично формуле, выведенной В. Г. Фесенковым⁽²⁾ для визуальных наблюдений индикатрис рассеяния в приземном слое атмосферы.

Наблюдения проводились с желтым фильтром Шотта. Эффективная длина волны системы фотоумножитель — фильтр — оптика прибора — источник света равна 520 μm .

Результаты измерений относительных индикатрис рассеяния показывают, что вытянутость их сильно меняется день от дня. Так, если мы примем за характеристику вытянутости индикатрис рассеяния отношение интенсивности рассеяния под углом в 10° B_{10° к интенсивности рассеяния под углом в 140° B_{140° , то оказывается, что это отношение меняется для разных дней в интервале от 8,8 до 63,8 раза. Пример подобных индикатрис приведен на рис. 1.

В зимние дни также можно отметить некоторых случаях сильно вытянутые индикатрисы рассеяния. Так, 22 I 1958 г. $B_{10^\circ}/B_{140^\circ} = 50,1$.

Результаты определения абсолютных индикатрис для ряда углов рассеяния приведены в табл. 1. В таблице приведены значения $\mu(\theta)$, рассчитанные по формуле:

Таблица 1

Дата	Углы рассеяния θ в град.								
	10	20	40	60	90	120	140	160	170
	$\mu(\theta) \cdot 10^7$								
1957 г.									
15 IV	3,90	2,58	1,11	0,68	0,38	0,41	0,24	0,35	
24 IV ¹	—	—	0,70	0,26	0,13	0,12	0,15	0,16	
29 IV	0,61	0,36	0,19	0,11	0,07	0,06	0,07	0,09	0,05
3 X ²	2,01	1,43	—	0,32	0,20	0,18	0,21	0,18	0,17
11 X ³	11,95	6,66	1,92	0,45	0,20	0,15	0,20	0,15	—
16 X ⁴	14,93	4,87	—	0,73	0,23	0,07	0,23	0,13	
17 X ⁵	1,09	0,82	0,29	0,17	0,10	0,06	0,05	0,08	
1958 г.									
22 I ⁶	23,85	13,47	2,63	1,56	0,52	0,22	0,36	—	
23 I ⁷	1,61	0,86	0,28	0,14	0,08	0,12	0,13	0,16	
24 I ⁸	4,49	2,30	1,63	0,50	0,30	0,19	0,32	—	
25 I ⁹	12,12	1,62	0,59	0,34	0,34	0,32	0,36	0,69	
26 I ⁹	3,92	2,04	0,79	0,35	0,17	0,15	0,18	0,21	

¹ $1/2\mu(\theta) \cdot 10^7$, вычисленные на основании теории Релея

0,076 | 0,072 | 0,062 | 0,048 | 0,039 | 0,048 | 0,062 | 0,072 | 0,076

¹ Несколько дней назад выпал глубокий снег. 24 IV снег местами стаял, земля влажная. ² Пыльные пылинки хорошо видны в прожекторном пучке. ³ Пасмурно, сплошная низкая облачность; концу наблюдений начал капать дождь. ⁴ Ясно, земля еще влажная после недавних осадков. ⁵ Ясно; ниже обсерватории туман. ⁶ Ясно; тумана нет.

анные на 1 см^3 , определенные из выражения (1) для различных дней. В последней строке таблицы даны значения $\mu(\theta)$, вычисленные на основании теории Релея.

По данным таблицы легко проследить, насколько рассеяние света в нижних слоях реальной атмосферы отличается от релеевского. Так, для угла рассеяния $\theta = 10^\circ$ наименьшее отношение интенсивности рассеянного света в реальной атмосфере и релеевской равнялось 4 (29 IV 1958 г.), а наибольшее 156 (22 I 1958 г.). Для угла рассеяния $\theta = 90^\circ$ интенсивность рассеянного света была 29 IV почти равна релеевской интенсивности, а 22 I лишь в 10 раз больше последней.

Астрофизический институт
Академии наук КазССР

Поступило
24 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Мороз, Приборы и техн. эксперим., № 2, 112 (1956). ² В. Г. Фесенков, Журн. геофизики, 4, в. 2, 143 (1934).

В. А. КАЗАНЦЕВ

К-КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В α - И σ -ФАЗАХ СИСТЕМЫ СПЛАВОВ Fe—Cr

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 21 VII 1958)

Настоящее исследование является завершением работ автора, относящихся к изучению природы фазовых превращений $\alpha \rightarrow \sigma$ в двойных металлических сплавах Fe—Cr (^{1,2}). К-спектры поглощения железа в α - и σ -фазах получались при помощи светосильного вакуумного спектрографа с изогнутым кристаллом (метод Иоганна). Съемка спектров велась с тех же образцов поглотителей, что и в работе (²).

Спектры поглощения железа в α -фазе оказались менее контрастными, чем в σ -фазе. Причину этого явления установить не удалось.

Обработка спектров, измерения по микрофотограммам велись обычным способом (²). Погрешности в определении различных точек края поглощения на шкале энергий не выходили за пределы 0,4 эв.

На рис. 1 приведены графики К-края поглощения железа в α - и σ -фазах системы Fe—Cr. Результаты эксперимента показали, что фазовое превращение $\alpha \rightarrow \sigma$ сплавов системы Fe—Cr сопровождается следующими изменениями К-края поглощения железа:

1. К-край поглощения железа в целом смещается в область больших значений энергии. Смещение середины 3d-полосы поглощения (BC) составляет

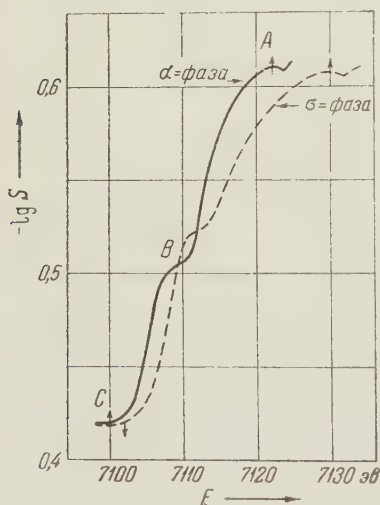


Рис. 1. К-край поглощения железа в α - и σ -фазах системы сплавов Fe—Cr. АВ — 4sp-полоса поглощения, ВС — 3d-полоса поглощения

2,4 \pm 0,3 эв. Середина 4sp-полосы поглощения (AB) смещается при этом на 4,2 \pm 0,3 эв в ту же сторону.

2. В пределах погрешностей опыта полная ширина 3d-полосы поглощения имеет одно и то же значение (9,5 \pm 0,5 эв) * как в α -, так и в σ -фазах.

3. Переход сплава в σ -фазу сопровождается ростом ширины 4sp-полосы поглощения с 12,6 до 18,2 эв (погрешность \pm 0,6 эв) *, что, по-видимому, связано со значительным перемещением точки А края в область больших энергий.

4. Общая величина скачков К-края поглощения железа в α - и σ -фазах меньше соответствующих скачков края поглощения хрома.

Детальный анализ полученных результатов и результатов исследования эмиссионных спектров (¹) и спектров поглощения (²) атомов железа и хром

* Без поправок за счет расширения при фокусировании от изогнутого кристалла.

при фазовом превращении $\alpha \rightarrow \sigma$ сплавов системы Fe — Cr позволяет сделать следующее общее заключение.

Фазовое превращение $\alpha \rightarrow \sigma$ наступает под влиянием длительного действия высокой температуры и, как указывают изменения в спектрах атомов железа и хрома, оно, очевидно, связано с перераспределением занятых и незанятых электронами перекрытых в решетке сплава 3 *d*- и 4 *sp*-состояний. В результате этого перераспределения электронов, по-видимому, появляется новое взаимодействие атомов железа и хрома в решетке сплава, приводящее к возникновению новой структуры (σ -фаза) и к существенному изменению ряда свойств системы.

Луганский государственный
педагогический институт
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
18 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. К а з а н ц е в, ДАН, 101, № 3, 477 (1955). ² В. А. К а з а н ц е в, ДАН, 115, № 3, 503 (1957).

Л. С. ПАЛАТНИК и Ю. Ф. КОМНИК

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВАКУУМЕ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 22 X 1958)

Вопрос о механизме конденсации металлов в вакууме был рассмотрен в работах (1-7). По Я. И. Френкелю (1) конденсат образуется путем перехода (сублимации) испаряющихся атомов, оседающих и мигрирующих по подложке, в кристаллическое состояние ($p \rightarrow k$). При этом возникают комплексы из атомов — «двойники», что сопровождается выделением энергии ассоциации, уменьшающим вероятность реиспарения таких комплексов по сравнению с одиночными атомами. Н. Н. Семенов (2) предложил следующий механизм конденсации: мигрирующие по подложке атомы осаждаемого металла рассматриваются как двумерный пар, переходящий при «насыщении» в двумерную жидкость ($p \rightarrow j$), которая служит основой для дальнейшей конденсации. Обе теории приводят к сходным формулам, экспериментально подтвержденным опытами по сублимации кадмия (4, 5):

$$p = Ae^{(U+\Delta)/RT_k}, \quad (1)$$

где T_k — критическая температура конденсации; U — теплота адсорбции; A — константа; p и Δ — соответственно плотность молекулярного пучка и теплота ассоциации «двойника» (по Френкелю) или критическое давление конденсации и теплота двумерного испарения (по Семенову).

Вопрос о том, каков действительный механизм конденсации металлов и какая из двух указанных схем конденсации ($p \rightarrow k$ или $p \rightarrow j$) является истинной, до настоящего времени оставался открытым. По мнению ряда авторов (5, 7), процесс конденсации как на анизотропную, так и на изотропную подложки состоит в непосредственном росте кристаллов из пара, т. е. первая схема ($p \rightarrow k$) предпочтительней. Такое мнение поддерживается большинством авторов в связи с наличием эффекта ориентировки кристалликов конденсата либо по направлению молекулярного пучка (на нейтральных подложках), либо в соответствии с ориентирующим действием подложки. Только в работе (2) предполагался иной механизм конденсации, хотя известно много случаев, когда никакой ориентировки не возникает.

Анализ многочисленных экспериментальных работ (8, 9) и особенно электронномикроскопических исследований конденсатов Zn, Cd, Sn и др. (10-12) привел нас к предположению, что при конденсации металлов в зависимости от природы последних и условий конденсации встречаются оба механизма конденсации: $p \rightarrow k$ и $p \rightarrow j$. В этой связи особенно наглядной и плодотворной нам представляется идея Н. Н. Семенова о двумерном состоянии вещества. При этом, кроме представлений о «двумерном паре» и «двумерной жидкости» (2), следует ввести понятие и о двумерной кристаллической фазе и рассмотреть, при каких условиях имеет место первый или второй механизм конденсации ($p \rightarrow j$ или $p \rightarrow k$).

На рис. 1 а и б (см. вклейку к стр. 786) приведены электронные микрофотографии конденсатов Zn и Sn (11, 12), наглядно иллюстрирующие оба механизма конденсации. Судя по форме частиц, для Zn осуществляется механизм $p \rightarrow k$:

дельные частицы-монокристаллики Zn имеют резко выраженную ось симметрии 6-го порядка, а для Sn — механизм $p \rightarrow ж$: частицы имеют сферическую (круговую) форму. В последнем случае, по всей вероятности, конденсация из пара происходит в форме жидких капелек, которые в дальнейшем после соответствующего переохлаждения кристаллизуются без нарушения сферической формы частичек.

Для более детального выяснения механизма конденсации металлов в вакууме и количественного изучения закономерностей этого процесса нами и было предпринято настоящее исследование. Объектом исследования был выбран Bi, конденсация которого велась на стеклянную подложку, имеющую градиент температур от 30 до 250°. Для создания градиента температур один конец пластины закреплялся в медном блоке, снабженном нагревательной печью. Измерение температур на пластине осуществлялось в 7 точках с помощью приклеенных медь-константановых термопар (диаметр проводов 0,1 мм). Погрешность измерения температур в интересующем нас интервале составляла 2—3 град/мм.

Конденсат висмута имеет в направлении возрастания температур три сменяющиеся области. I область представляет собой зеркальный темный конденсат. Далее следует II область — с матовым, значительно более прозрачным осадком желто-бурой окраски на просвет. II область отделяется от I резкой границей при температуре $T_{к1}$. За II областью следует III — чистое стекло. Граница между II и III областями слегка размыта. Температура $T_{к2}$, при которой появляется вторая граница, является критической температурой конденсации.

Измерения на микроинтерферометре (на более толстых препаратах) показали, что в толщине слоя нет особой разницы в I и во II областях температур. В то же время прозрачность конденсатов при переходе через первую границу увеличивается в 35 раз.

Исследование структуры в I и II областях дает следующее. Микроструктура конденсата в I области не разрешается в оптическом и плохо разрешается в электронном микроскопе при увеличении 10 000 \times (частицы имеют угловатую, несферическую форму). Во II области тонкие слои конденсата (10^{-7} — 10^{-5} см) в электронном микроскопе, а толщиной 10^{-4} — 10^{-3} см (при скорости конденсации 10^{-5} — 10^{-3} г/см²·сек) в оптическом микроскопе представляются состоящими из изолированных сферических частиц (рис. 1 в). Электронограммы I области указывают на явное наличие текстуры; интерференционные кольца резкие, величина микрокристалликов $\sim 10^{-6}$ см. Линии на электронограммах II области размыты, текстура полностью отсутствует, величина областей когерентного рассеяния $\sim 10^{-7}$ см.

На основании указанных наблюдений можно сделать следующее заключение о механизме конденсации висмута при разных температурах стеклянной подложки. В I области при температурах $T < T_{к1}$ конденсация путем непосредственной кристаллизации из пара (механизм $p \rightarrow к$). Во II области температур $T_{к1} < T \leq T_{к2}$ конденсация происходит через жидкую фазу ($p \rightarrow ж$). При этом металл, находясь в жидком состоянии, стягивается в капли, превращаясь при дальнейшем охлаждении (ниже $T_{к1}$) в поликристаллы с мелкодисперсной неориентированной структурой. Таким образом, резкое различие в оптических свойствах пленки Bi (прозрачность, окраска в проходящем и отраженном свете) объясняется разным размером и числом частиц в I и II областях конденсата.

Мы исследовали количественно зависимость критических температур $T_{к1}$ и $T_{к2}$ от плотности молекулярного потока, которая определялась по скорости конденсации, рассчитываемой из толщины пленки ⁽¹³⁾ и времени ее конденсации.

На рис. 2 представлены найденные зависимости p от T_k . По оси ординат отложен $\lg p$, где p — давление пара, определенное из плотности молекулярного потока по формуле Лангмюра ⁽¹⁴⁾; по оси абсцисс $1/T$. Правая часть рис. 2 изображает в указанных координатах обычную диа-

грамму состояния Bi (трехмерный случай), построенную нами по данным⁽¹⁵⁾ об упругости пара Bi . Кривые слева на рис. 2 представляют полученные нами зависимости $\lg p$ от $1/T_{\text{к1}}$ и $2/T_{\text{к2}}$. Левую часть рис. 2 можно рассматривать как диаграмму состояний «двумерного» висмута при его конденсации на нейтральную (стеклянную) подложку в вакууме. Ветви этой диаграммы разделяют области, соответствующие разным фазовым состояниям конденсата Bi , подобно тому как это имеет место на диаграмме для массивного металла. Для данных условий конденсации легко определить, в какой фазе будет осуществляться конденсация Bi — в кристаллической

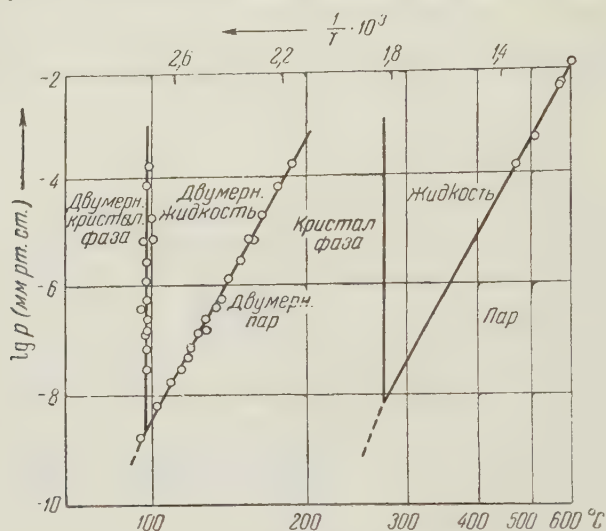


Рис. 2. Диаграмма состояний «двумерного» Bi при конденсации в вакууме на стеклянную подложку

или в жидкой. Область двумерного пара соответствует тому, что конденсация не осуществляется ни по одному из обоих механизмов ($\text{п} \rightarrow \text{к}$ и $\text{п} \rightarrow \text{ж}$)*.

Как видно из рис. 2, диаграмма «двумерного» Bi сдвинута влево относительно диаграммы массивного металла в сторону более низких температур, так что $T_{\text{к1}}/T_s = 0,68 \simeq 2/3$ (T_s — температура плавления массивного Bi). При изменении плотности молекулярного потока значение $T_{\text{к1}}$ остается практически постоянным и составляет 371°K (в действительности так же как и для массивного висмута, производная dp/dT должна быть отрицательной). Температура $T_{\text{к2}}$ меняется в соответствии с формулой (1).

Итак, механизм конденсации металла в вакууме определяется существованием двух критических температур: $T_{\text{к1}}$ и $T_{\text{к2}}$. Температура подложки $T_{\text{к1}}$ соответствует переходу от механизма конденсации $\text{п} \rightarrow \text{к}$ к механизму $\text{п} \rightarrow \text{ж}$. В отношении кинетики образования осадка можно предположить, что конденсация металла происходит путем зарождения и роста жидких или кристаллических двумерных зародышей. Решающее значение имеет процесс зарождения зародышей, происходящий в начальный период конденсации, когда адсорбируемые подложкой атомы осаждаемого металла представляют собой двумерный пар (из этих соображений мы рассматриваем зависимости на рис. 2 слева как диаграмму состояний

* Необходимо, однако, отметить, что если стеклянная подложка недостаточно очищена, то конденсация в небольшой степени происходит и в этой области — под влиянием примесей (загрязнений), причем коэффициент аккомодации α много меньше. На свеженанесенном на стекло слое коллодия, который, по-видимому, представляет собой более чистую поверхность, чем стекло, температура $T_{\text{к2}}$ выявляется более четко, конденсация выше $T_{\text{к2}}$ не происходит в течение весьма длительного времени.

«двумерного» V_i). Дальнейший быстрый рост зародышей обеспечивается значительным переохлаждением и пересыщением пара, в результате чего коэффициент аккомодации α становится практически равным единице. Температура $T_{к2}$ является критической температурой конденсации, выше которой осаждение металла может происходить лишь за счет примесей (загрязнений) на поверхности нейтральной подложки.

Можно ожидать, что наблюдавшиеся для V_i закономерности могут быть распространены и на другие металлы, для которых представляет интерес построение диаграмм двумерных состояний, подобных приведенным на рис. 2. Такие диаграммы окажутся полезными для выяснения механизма конденсации и объяснения структуры и физических свойств конденсатов металлов.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
21 X 1958

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Френкель, *Zs. f. Phys.*, **26**, 117 (1924). ² Н. Н. Семенов, *ЖРФХО*, **62**, 33 (1930). ³ С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, 1944. ⁴ Ю. Б. Харитон, Н. Н. Семенова, *Zs. f. Phys.*, **25**, 287 (1924). ⁵ J. D. Cockcroft, *Proc. Roy. Soc.*, **119**, 293 (1928). ⁶ М. М. Уманский, С. Т. Конобеевский, *ЖЭТФ*, **17**, 408 (1947). ⁷ М. А. Румш, Т. М. Зимкина, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **20**, 827 (1956). ⁸ Г. В. Розенберг, *Оптика тонкослойных покрытий*, 1958; *Усп. физ. наук*, **47**, 3 (1952). ⁹ И. Д. Конозенко, *Усп. физ. наук*, **52**, 561 (1954). ¹⁰ H. Levinstein, *J. Appl. Phys.*, **20**, 306 (1949). ¹¹ R. S. Sennett, T. A. McLauchlan, G. D. Scott, *Canad. J. Phys.*, **30**, 370 (1952). ¹² T. A. McLauchlan, R. S. Sennett, G. D. Scott, *Canad. J. Res., sec. A*, **28**, 530 (1950). ¹³ Л. С. Палатник, Г. В. Федоров, *ДАН*, **113**, 100 (1957). ¹⁴ I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **11**, 329 (1913). ¹⁵ А. Грановская, А. Любимов, *ЖФХ*, **22**, 103 (1948).

Я. З. Цыпкин

ОБ УСТРАНЕНИИ ВЛИЯНИЯ ЗАПАЗДЫВАНИЯ НА ДИНАМИКУ НЕЛИНЕЙНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ АВТОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. А. Котельниковым 23 X 1958)

Нелинейная импульсная система (рис. 1) состоит из соединения нелинейного элемента (Н.Э.), преобразующего ошибку x в величину $x_1 = \Phi(x)$, импульсного элемента (И.Э.), преобразующего входную величину x_1 в последовательность прямоугольных импульсов, модулированных по амплитуде, ширине или положению,

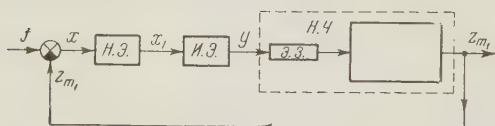


Рис. 1

и, наконец, непрерывной части (Н.Ч.), включающей элемент запаздывания (Э.З.). Запаздывание, приводящее к смещению моментов времени воздействия импульсов на постоянное время τ , часто ухудшает динамические свойства системы и может привести к неустойчивости. Особенности работы импульсных систем позволяют компенсировать это вредное влияние запаздывания и осуществить в нелинейных импульсных системах процессы, отличающиеся от процессов в аналогичных системах без запаздывания лишь смещением по времени.

Будем рассматривать процессы в относительном масштабе времени $\bar{t} = t/T_p$, где T_p — интервал повторения ⁽¹⁾. Предположим также для простоты, что относительное запаздывание $\bar{\tau} = \tau/T_p = m_1$ равно целому числу. Обозначим через $\Psi(r, x[k])$ реакцию непрерывной части системы без учета запаздывания в момент времени $\bar{t} = r$ на k -й прямоугольный импульс, параметр модуляции которого (амплитуда, ширина, положение) пропорционален значению $\Phi(x[k])$.

В раскрытом виде для перечисленных видов модуляции $\Psi(r, x[k])$ равно соответственно:

$$\Psi(r, x[k]) = \{h(r-k) - h(r-k-\gamma)\} \Phi(x[k]),$$

$$\Psi(r, x[k]) = \{h(r-k) - h(r-k-\kappa|\Phi(x[k])|)\} \text{sign } \Phi(x[k]), \quad (1)$$

$$\Psi(r, x[k]) = \{h(r-k-\kappa|\Phi(x[k])|) - h(r-k-\kappa|\Phi(x[k])| - \gamma)\} \text{sign } \Phi(x[k]) \\ (0 \leq k \leq r, 0 \leq r < \infty).$$

Здесь γ — относительная длительность импульса, κ — коэффициент пропорциональности,

$$h(\bar{t}) = C_0 + \sum_{v=1}^l C_v e^{q_v \bar{t}} \quad (2)$$

реакция непрерывной части системы без запаздывания на воздействие вида скачка; q_v — полюсы передаточной функции непрерывной части $K(q)$; $C_0 = K(0)$, $C_v = \lim_{q \rightarrow q_v} (q - q_v) K(q)$ — постоянные; $q = pT_p$.

Уравнение, описывающее процессы в импульсной системе в дискретные моменты времени, можно получить, суммируя реакции непрерывной части

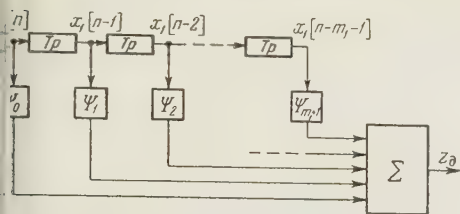


Рис. 2

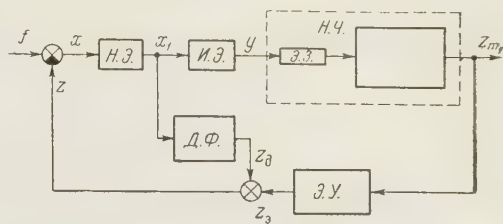


Рис. 3

на отдельные импульсы. Очевидно, уравнение разомкнутой системы можно представить в форме

$$z_{m_1}[n] = \sum_{m=0}^{n-m_1} \Psi(n-m_1-m, x[m]) = \sum_{m=m_1}^n \Psi(n-m_1, x[n-m]), \quad (3)$$

а условие замыкания будет иметь вид

$$x[n] = f[n] - z_{m_1}[n].$$

При отсутствии запаздывания ($m_1 = 0$) будем иметь

$$z[n] = \sum_{m=0}^n \Psi(n, x[n-m]) \quad (4)$$

и

$$x[n] = f[n] - z[n].$$

Для устранения влияния запаздывания нужно, чтобы управляющий сигнал был равен

$$x[n] = f[n] - z_{m_1}[n + m_1] \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (5)$$

где $z_{m_1}[n + m_1] = z[n]$ — упрежденное значение выходной величины непрерывной части. Это упрежденное значение, согласно (4), можно представить в виде

$$z[n] = \begin{cases} z_d[n] = \sum_{m=0}^n \Psi(n, x[n-m]), & n < m_1, \\ z_d[m_1 - 1] + z_3[n] = z_d[m_1 - 1] + \sum_{m=m_1}^n \Psi(n, x[n-m]), & n \geq m_1. \end{cases} \quad (6)$$

Сигнал $z_d[n]$ существует при $0 \leq n < \infty$ и может быть получен при помощи нелинейного дискретного фильтра, состоящего из элементов запаздывания и нелинейных элементов Ψ_i ($i = 0, 1, 2, \dots, m_1 - 1$) (рис. 2). На вход фильтра подается $x_1[n] = \Phi(x[n])$.

Второй сигнал $z_3[n]$ возникает лишь при $n \geq m_1$. Он образуется при помощи экстраполирующего устройства, например, по данным выходной величины непрерывной части с учетом запаздывания $z_{m_1}[n]$ и ее производ-

ных $z_{m_1}^{(\mu)}[n] = \left(\frac{d^\mu z_{m_1}(\bar{t})}{d\bar{t}^\mu} \right)_{\bar{t}=n}$. Уравнение экстраполирующего устройства в этом случае имеет вид

$$z_9[n] = z_{m_1}[n + m_1] = \sum_{\mu=0}^{l-1} \xi_\mu z_{m_1}^{(\mu)}[n]. \quad (7)$$

Учитывая (3) и (1), после упрощений получим из (7) систему уравнений

$$\sum_{\mu=0}^{l-1} \xi_\mu q_v^\mu = e^{q_v m_1} \quad (v = 1, 2, \dots, l), \quad (8)$$

определяющую коэффициенты весов ξ_μ экстраполирующего устройства.

Для образования $z_9[n]$ можно также использовать промежуточные величины непрерывной части. Отметим, что структура экстраполирующего устройства не зависит от вида нелинейности и типа модуляции.

Структурная схема нелинейной импульсной системы, в которой устранено влияние запаздывания на динамические свойства процессов, изображена на рис. 3. Дискретный фильтр (Д. Ф.) в интервале $0 \leq n < m_1$ фактически моделирует процессы в регулируемом объекте.

Институт автоматики и телемеханики
Академии наук СССР

Поступило
21 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Я. З. Цыпкин, Переходные и установившиеся процессы в импульсных цепях, 1951.

А. Д. ГЕЛЬМАН и М. П. МЕФОДЬЕВА

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ Np^{4+} И NpO_2^+ С ТРИЛОНОМ Б В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 8 VII 1958)

Вопрос о взаимодействии актинилов с трилоном Б* за последнее время исследовался рядом авторов (¹⁻⁴). Однако данные о комплексообразовании нептуния с названным аддендом в литературе отсутствуют. Мы попытались, насколько возможно, восполнить этот пробел.

Комплексообразование Np (IV) исследовалось в солянокислом растворе, содержащем 0,3 М $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$, а комплексообразование Np (V) — в азотнокислом растворе**. Для поддержания постоянной ионной силы к добавлялись соответственно KCl и KNO_3 .

Концентрация нептуния устанавливалась методом спектрофотометрического титрования (по А. А. Чайхорскому, с точностью $\pm 3\%$). Раствор трилона Б готовился из дважды перекристаллизованной кислоты. Оптическая плотность D измерялась на спектрофотометре СФ-4. Кислотность растворов определялась титрованием или измерением на потенциометре ЛП-5.

Комплексообразование Np^{4+} с трилоном Б. Прибавление избытка трилона Б к раствору Np (IV) при pH 5,5 смещает интенсивность поглощения в сторону длинных волн, а именно: вместо максимума 722 мμ появляется максимум 740 мμ, а также возникает максимум 780 мμ. Максимум 960 мμ смещается до 983 мμ. Повышение pH до 6,8 привело к снижению во времени максимумов 740 и 780 мμ, а вместо максимума 983 мμ появился максимум 988 мμ. Снижение pH до 5,2 привело к обратному процессу.

При снижении pH ниже 3 смещения максимумов в спектре комплексного соединения таковы: 740 мμ → 736 мμ; 780 мμ → 768 мμ; 983 мμ → 976 мμ (рис. 1).

На рис. 2 можно отметить два плато***: 1) в интервале от 0,5 N HCl до pH 2; 2) от pH 3,5 до pH 6,5.

* Трилон Б — двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{HOOC} - \text{CH}_2)_2 - \text{N} - (\text{CH}_2)_2 - \text{N} - (\text{CH}_2\text{COOH})_2$, обозначаемой обычно $\text{H}_4 \gamma$ или ЭДТА.

** Комплексообразование Np^{4+} с Cl^- в 1 М HCl ничтожно мало, и им пренебрегали; то же справедливо для NpO_2^+ и NO_3^- .

*** Пунктир означает приближенный характер кривой.

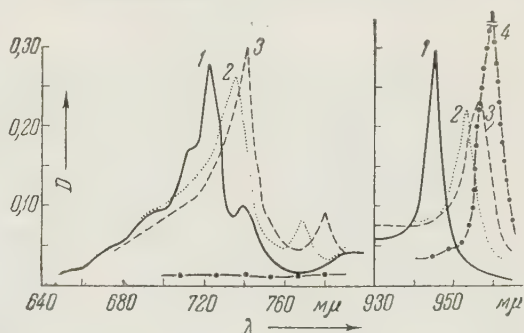


Рис. 1. Кривые поглощения: 1 — раствора Np (IV) в 1 N HCl ; 2 — раствора с эквивалентным соотношением нептуния и трилона при pH 1,1; 3 — раствора, содержащего 10-кратный избыток трилона по отношению к Np (IV) при pH 4,8; 4 — раствора, содержащего 10-кратный избыток трилона при pH 9

В каждом из этих интервалов, очевидно, доминирует какое-то одно комплексное соединение. Образование комплекса Np^{4+} с трилоном имеет место уже в $2,17\text{ N HCl}$, поскольку значения $\bar{\epsilon}^*$ для 736 и 976 мμ повышены по сравнению со спектром Np^{4+} . Необходимо отметить, что во всем интервале кислотности от $2,17\text{ N HCl}$ до pH 2 не возникает иных максимумов, кроме указанных 736, 768 и 976 мμ.

Таким образом, на основании спектрофотометрических данных можно говорить о преимущественном образовании только одного комплексного

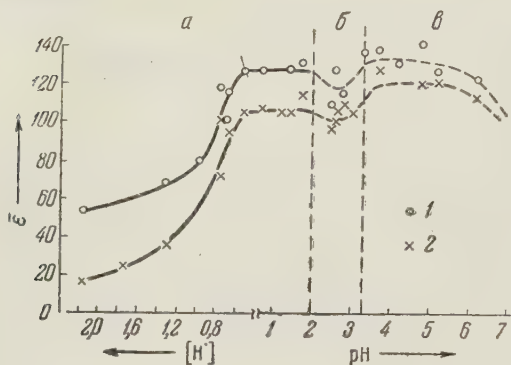


Рис. 2. Зависимость от среды $\bar{\epsilon}$ главных максимумов $\text{Np}(\text{IV})$ в присутствии избытка трилона. Максимумы для а: 1—736 мμ; 2—976 мμ; для б: 1—738 и 739 мμ, 2—980, 981 и 982 мμ; для в: 1—740 мμ, 2—983 мμ.

ного (5) комплексного соединения названного состава. Аналогичные кривые были получены для $0,5\text{ N HCl}$ и для раствора с pH 1,1.

Мы попытались рассчитать концентрационную константу устойчивости

$$K = \frac{[\text{Np} H_m \gamma^{m+}]}{[\text{Np}^{4+}][H_m \gamma^{-4+m}]} \cdot \text{Образование комплексов с иным составом, чем}$$

$\frac{[\text{Np}]}{[\text{трилон}]} = 1:1$, исключалось как на основании данных титрования, так и в результате расчетов, которые проводились по формуле

$$K = \frac{C_k}{(C_m - C_k)(C_{\text{трил}} - nC_k)^n}, \text{ где } C_k \text{ — концентрация комплексного иона}$$

в равновесном растворе, C_m — общая концентрация нептуния, $C_{\text{трил}}$ — общая концентрация трилона.

Концентрация свободного иона Np^{4+} находилась по разности $C_m - C_k$

$$\text{а } C_k \text{ рассчитывалась из величины } D \text{ по формуле } C_k = \frac{D - \epsilon_m C_m}{\epsilon_k - \epsilon_m} \text{ для двух}$$

длин волн 736 и 976 мμ. ϵ_m и ϵ_k — коэффициенты молярного поглощения Np^{4+} и комплексного соединения. Величины ϵ_k брались из графика (рис. 2). ϵ_m определялись измерением растворов Np^{4+} , не содержащих трилона, такой же кислотностью и $\mu = 1$. Концентрация каждого аниона ЭДТ рассчитывалась по формулам, имеющимся в литературе (3).

Были рассчитаны константы устойчивости для всех комплексов, которые могут образоваться в системе (при условии, что одновременно присутствуют только один). Как видно из табл. 1, постоянство значения констант во всем интервале кислотности наилучшим образом сохраняется для $[\text{NpH}_3 \gamma]^{3+}$ и $[\text{NpH}_2 \gamma]^{2+}$ **.

* $\bar{\epsilon}$ — средний молярный коэффициент поглощения; $\bar{\epsilon} = \frac{D}{C (\text{мол/л})}$.

** Для других комплексов значение K менялось на несколько порядков.

Расчет константы устойчивости для комплекса Np^{4+} с трилоном
($\epsilon_m = 40$; $\epsilon_K = 127$; $\lambda = 736 \text{ м}\mu$)

Кислот- ность*	μ	$C_m \cdot 10^4$	$D_{887,6}$	$C_K \cdot 10^4$	$C_{\text{трилон}} \cdot 10^4$	$(C_{\text{трилон}} - C_K) \cdot 10^4$	$[\text{H}_2\gamma^{2-}]$	$[\text{H}_3\gamma^-]$	K	
									$[\text{NpH}_2\gamma]^{2+}$	$[\text{NpH}_3\gamma]^{3+}$
2,17 N	2	9,88	0,553	1,6	66,6	65,0	$2,94 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^6$	$6,68 \cdot 10^8$
1,3 N	2	13,28	0,091	4,36	66,6	62,24	$7,81 \cdot 10^{-8}$	$4,74 \cdot 10^{-8}$	$6,29 \cdot 10^8$	$1,03 \cdot 10^8$
0,94 N	1	10,29	0,081	4,72	30,0	25,28	$6,16 \cdot 10^{-8}$	$2,71 \cdot 10^{-8}$	$1,34 \cdot 10^7$	$2,97 \cdot 10^4$
0,891 N	1	10,29	0,122	9,3	66,6	57,3	$1,53 \cdot 10^{-7}$	$6,36 \cdot 10^{-8}$	$6,15 \cdot 10^7$	$1,48 \cdot 10^8$
0,665 N	2	10,7	0,123	9,24	66,6	57,36	$2,73 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$2,32 \cdot 10^7$	$7,44 \cdot 10^4$
0,5 N	1	20,8	0,225	16,38	20,3	3,92	$3,29 \cdot 10^{-8}$	$7,68 \cdot 10^{-8}$	$1,16 \cdot 10^8$	$5,08 \cdot 10^5$
0,39 N	1	13,32	0,149	11,05	14,7	3,65	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$9,11 \cdot 10^{-8}$	$9,78 \cdot 10^7$	$5,36 \cdot 10^5$
pH 1,05	1	22,6	0,266	20,17	22,0	1,63	$4,41 \cdot 10^{-7}$	$1,83 \cdot 10^{-8}$	$1,88 \cdot 10^7$	$4,53 \cdot 10^6$
pH 1,16	1	22,6	0,273	21,02	22,0	0,98	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$3,51 \cdot 10^7$	$1,08 \cdot 10^6$
Среднее*** . . .									$(5,7 \pm 3,47) \cdot 10^7$	$(4,59 \pm 2,45) \cdot 10^8$ ****

* $[\text{Cl}^-]$ — во всех опытах равнялась 1 M. Повышение кислотности и μ выше 1 достигалось прибавлением HClO_4 и NaClO_4 .

** Концентрации во всех таблицах выражены в молях на литр.

*** Для $\mu = 1$.

**** Для $\lambda = 976 \text{ м}\mu$ результаты аналогичные.

Экспериментальные данные, как уже отмечалось, не позволяют идентифицировать присутствие двух разных комплексов. Попытка решить

систему двух уравнений типа $\frac{C_K}{C_m - C'_K} = K_1 [\text{H}_3\gamma^-]' + K_2 [\text{H}_2\gamma^{2-}]'$ в предпо-

ложении, что одновременно образуются и $[\text{NpH}_3\gamma]^{3+}$, и $[\text{NpH}_2\gamma]^{2+}$, также не удалась; это говорит о неправдоподобности такого предположения.

Однако на основании указанной выше весьма значительной устойчивости образующегося комплекса и сопоставления с данными по комплексообразованию других элементов с трилоном, мы склонны думать, что доминирующим является комплекс $[\text{NpH}_2\gamma]^{2+}$ с $K = (5,7 \pm 3,47) \cdot 10^7$.

Комплексообразование NpO_2^+ с трилоном Б. При исследовании комплексообразования Np (V) было проведено три серии опытов.

В I серии при pH 5,5 проводилось спектрофотометрическое титрование NpO_2^+ раствором трилона ($\mu = 1$). Постоянство pH обеспечивалось добавками щелочи и проверялось по поглощению света метилротом⁽⁶⁾. Отсутствие в растворе Np (IV) проверялось по спектру в области 700—740 мμ. Из кривых титрования можно предполагать образование только одного комплекса NpO_2^+ с γ^{4-} . Расчет константы устойчивости оказался возможным лишь для комплекса $[\text{NpO}_2\gamma]^{3-}$ ($K = (3,73 \pm 1,79) \cdot 10^9$).

Во II серии опытов при большом избытке трилона исследовалась зависимость комплексообразования от pH (рис. 3). Комплексообразование, по-видимому, заканчивается при pH 4,5, так как после этого до pH 10 не наблюдается изменений в спектре: это дает основание считать, что в этом интервале образуется только один комплекс. Для pH 3,2—4,5

Таблица 2

Расчет константы устойчивости для комплекса NpO_2^+ с γ^{4-} при 200-кратном избытке трилона
($\mu \approx 0,1$; $C_m = 5,56 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{трилон}} = 0,1 \text{ M}$; $\epsilon_m = 89$; $\epsilon_K = 230$)

pH	$D_{887,6}$	$C_K \cdot 10^4$	$[\gamma^{4-}]$	$K_{[\text{NpO}_2\gamma]^{3-}}$
3,5	0,107	4,08	$3,29 \cdot 10^{-11}$	$8,4 \cdot 10^{10}$
3,8	0,113	4,5	$1,42 \cdot 10^{-10}$	$2,99 \cdot 10^{10}$
4,0	0,119	4,93	$3,61 \cdot 10^{-10}$	$2,17 \cdot 10^{10}$
4,2	0,124	5,28	$9,15 \cdot 10^{-10}$	$2,06 \cdot 10^{10}$
4,4	0,126	5,43	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{10}$
Среднее				$(2,26 \pm 0,36) \cdot 10^9$

* При вычислении среднего в расчет не принималось.

было рассчитано значение K для $[\text{NpO}_2\gamma]^{3-}$ *. Величина $K = (2,26 \pm 0,36) \cdot 10^{10}$ несколько отлична от найденной титрованием, что может быть частично вызвано различием в ионной силе. Интересно отметить, что константа, найденная нами для $[\text{NpO}_2\gamma]^{3-}$ ($pK = 10,3$), близка к константе для $[\text{PuO}_2\gamma]^{3-}$ ($pK = 10,2$) (4).

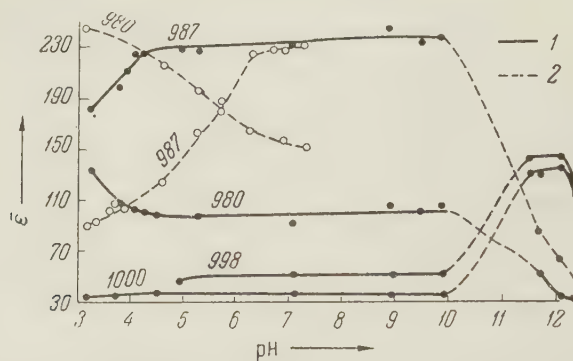


Рис. 3. Зависимость ϵ некоторых полос поглощения Np(V) от pH . 1—при 200-кратном избытке трилона; 2—при соотношении 1:1

В III серии опытов было исследовано комплексообразование в зависимости от pH для раствора с эквимольным содержанием Np(V) и трилона.

Как видно из рис. 3, при $\text{pH} 6,3$ связывается уже весь трилон. Увеличение вдвое содержания трилона привело к увеличению ϵ (от 225—226 до 235) без значительного изменения в положении максимума (на $0,5 \text{ мк}$). В отличие от предыдущих опытов, при малом содержании трилона оказалось возможным рассчитать константу для двухъядерного комплекса в интервале $\text{pH} 3,25\text{—}4,4$ (см. табл. 3). Хотя спектрофотометрических доказательств образования $[(\text{NpO}_2)_2\gamma]^{2-}$ не удалось получить, тем не менее хорошее постоянство константы, вычисленной для $[(\text{NpO}_2)_2\gamma]^{2-}$, не дает права отвергать возможность его существования. Очевидно, однозначное решение вопроса может быть найдено с использованием других физико-химических методов, а также и препаративного метода.

Таблица 3

Расчет константы устойчивости для комплекса NpO_2^{+} с γ^{4-} при эквимольном соотношении в растворе ($C_m = 5,56 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{трил}} = 5,6 \cdot 10^{-4}$; $\epsilon_m = 89$; $\epsilon_K = 230$)

pH	$D_{987,5}$	$C_K \cdot 10^4$	$\frac{C_{\text{трил}}}{C_K} \cdot 10^4$	$[\gamma^{4-}]$	$K_{[(\text{NpO}_2)_2\gamma]^{2-}}$
3,25	0,051	0,288	5,31	$5,05 \cdot 10^{-14}$	$2,3 \cdot 10^{18}$
3,5	0,053	0,673	4,93	$1,62 \cdot 10^{-13}$	$2,34 \cdot 10^{18}$
3,8	0,056	1,25	4,35	$6,18 \cdot 10^{-13}$	$2,17 \cdot 10^{18}$
4,0	0,058	1,63	3,97	$14,32 \cdot 10^{-13}$	$2,15 \cdot 10^{18}$
4,4	0,062	2,4	3,2	$7,36 \cdot 10^{-12}$	$5,65 \cdot 10^{18} *$
Среднее . . . $(2,24 \pm 0,08) \cdot 10^{18}$					

* При вычислении среднего расчет не принимался.

Институт физической химии Академии наук СССР

Поступило 2 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- G. Rao, G. Somidevamma, Zs. anal. Chem., 157, № 1, 27 (1957).
- J. K. Foreman, T. D. Smith, J. Chem. Soc., 1957, 1752.
- А. И. Москвин, П. И. Артюхин, Журн. неорг. хим., 4 (1959) (в печати).
- А. Д. Гельман, П. И. Артюхин, А. И. Москвин, Журн. неорг. хим., 4 (1959) (в печати).
- А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворе, 1957.
- D. M. Gruen, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., 73, 3772 (1953).

* Попытка рассчитать константу в предположении об ином составе комплекса нам не удалась.

В. А. КУХТИН и К. М. ОРЕХОВА

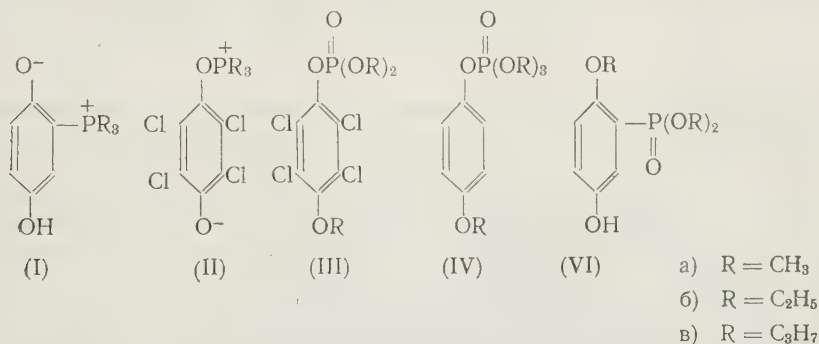
ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПОЛНЫХ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ К *n*-БЕНЗОХИНОНУ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 9 X 1958)

В наших ранее опубликованных работах описаны некоторые новые реакции полных эфиров фосфористой и фосфинистых кислот с различными π-сопряженными системами — эфирами α,β-непредельных кислот (¹, ²), α,β-непредельными альдегидами (³), диацетилон (⁴). Эти реакции протекают по схеме перегруппировки Арбузова (^{2,4}).

Продолжая исследование новых видов перегруппировки Арбузова, мы решили изучить реакции фосфитов с хинонами.

Рамирец и Дершович (⁵) и позднее Гофман, Хорнер и Хассель (⁶) показали, что продукты присоединения трифенилфосфина к *n*-бензохинону имеют строение (I), а продукты взаимодействия с хлоранилом — строение (II).



В результате взаимодействия триэтилфосфита с хлоранилом Рамирец и Дершович (⁷) получили продукт присоединения, имеющий строение (III). В недавно опубликованной работе (⁸) этих же авторов предложен новый метод получения моноалкильных эфиров гидрохинона, основанный на гидролизе продуктов присоединения триалкилфосфитов к *n*-бензохинону, хлоранилу и другим замещенным *n*-бензохинонам. Продукты присоединения триалкилфосфитов к *n*-бензохинону, по мнению авторов, имеют строение (IV). Изучение спектра парамагнитного резонанса реакции хлоранила триэтилфосфитом показало, что эта реакция, очевидно, протекает по свободнорадикальному механизму (⁷).

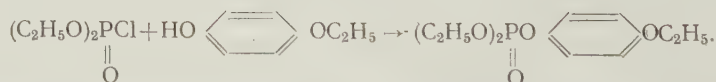
Нами были получены продукты присоединения некоторых триалкилфосфитов к *n*-бензохинону. Реакции проводились в сухом бензоле путем постепенного добавления триалкилфосфита к раствору *n*-бензохинона. При прибавлении первых капель фосфита раствор окрашивался в красный цвет, температура постепенно повышалась до 60—70°, во избежание дальнейшего повышения температуры реакционная колба охлаждалась водой. По окончании реакции красная окраска исчезала, раствор имел чайный цвет. Константы полученных нами продуктов приводятся в табл. 1. При мылении в кислой среде продуктов присоединения триалкилфосфитов

Таблица 1

№№ п. п.	Формула	Т. кип.	n_D^{20}	d_{20}^{20}	Р, %		Выход, %
					найд.	выч.	
1		162—163°/6 мм	1,4950	1,2423	13,04	13,27	51
2		162—163°/3 мм	1,4870	1,1531	11,38	11,31	65
3		175—176°/2 мм	1,4820	1,1416	9,99	9,81	53
4		Т. пл. 70—75° (с разлож.)	—	—	7,69	7,41	—
5		150—151°/3 мм	1,4805	1,1351	11,48	11,31	72

к *n*-бензохинону в качестве основного продукта был получен гидрохинон. Омыление спиртоводной щелочью также протекает с отщеплением фосфорной части молекулы. Однако эти факты еще не доказывают, что продукты присоединения имеют строение (IV), так как связь P — Ar, как известно, может легко гидролизываться, если в орто- или пара-положении к фосфору находится окси- или аминогруппа⁽⁹⁾. Продукт присоединения трифенилфосфина к *n*-бензохинону (I) легко гидролизуется с образованием гидрохинона и трифенилфосфиноксида^(5, 6).

Для проверки строения продуктов присоединения триалкилфосфитов к *n*-бензохинону мы провели встречный синтез диэтил-*n*-этоксифенилфосфата по схеме:



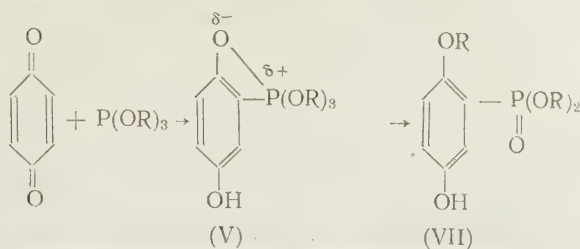
Полученный продукт отличается по константам от продукта присоединения триэтилфосфита к *n*-бензохинону (см. табл. 1). Кроме того, он не имеет свободной гидроксильной группы, а в продуктах присоединения нами была количественно определена гидроксильная группа (продукт (VI б) вычислено %: OH 6,2; найдено %: OH 5,8). Эти результаты свидетельствуют о том, что в продуктах присоединения триалкилфосфитов к *n*-бензохинону фосфор связан, очевидно, не с кислородом, а с ароматическим кольцом, и они, подобно продуктам присоединения трифенилфосфина к *n*-бензохинону, имеют строение (VI), а не (IV)*. Реакции триалкилфосфитов

* Не исключена возможность, что продукты присоединения имеют строение

$$RO \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} OH$$

$$PO(OR)_2$$

с *n*-бензохиноном, вероятно, протекают по схеме:



В отличие от триалкилфосфитов, трифенилфосфит не реагирует при комнатной температуре с *n*-бензохиноном. При длительном нагревании бензольного раствора трифенилфосфита и *n*-бензохинона наблюдается постепенное окрашивание реакционной массы в темно-красный цвет, на дне реакционной колбы появляется осадок, количество которого почти не изменяется в ходе реакции. После отделения от жидкой части осадок представлял собой белый аморфный порошок, быстро превращающийся на воздухе в темно-красную смолу, обладающую фенольным запахом. При нагревании в запаянном капилляре он плавится при 70—75°, превращаясь в темно-красный смолистый продукт. При действии на полученный продукт абсолютного этилового спирта также образуется темно-красная смола и выделяется фенол.

При попытке разогнать жидкую часть продуктов реакции удалось отогнать лишь некоторое количество фенола. Анализ на фосфор полученного продукта показывает, что он является продуктом присоединения одной молекулы трифенилфосфита к молекуле бензохинона. Химические свойства полученного продукта заставляют предполагать, что он является продуктом первой стадии реакции *n*-бензохинона с трифенилфосфитом и имеет строение (V).

Вторую стадию Арбузовской перегруппировки в этом случае не удастся разделить, так как она сопровождается осмолением продуктов реакции.

Отметим, что при взаимодействии хлоранила с трифенилфосфитом Рамирецу и Дершовичу также не удалось получить конечного продукта реакции (III); ими был получен легко гидролизующийся продукт, имеющий, по их мнению, строение $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}^+\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^-$. При изучении реакции триэтилфосфита с *n*-бензохиноном методом парамагнитного резонанса нам не удалось обнаружить возникновения свободных радикалов в ходе реакции. Проведение этой реакции в присутствии дифенилпикрилгидразина также не привело к обнаружению возникновения свободных радикалов. Спектр парамагнитного резонанса реакции хлоранила с триэтилфосфитом, воспроизведенный нами, имеет два ясно выраженных пика в соответствии с описанием Рамиреца и Дершовича, что подтверждает образование свободных радикалов в этой реакции.

Спектры парамагнитного резонанса были получены по нашей просьбе Н. С. Гарифьяновым, за что авторы выражают ему горячую благодарность.

Казанский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского кинофотопроинститута

Поступило
1 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Гильм Камай, В. А. Кухтин, ДАН, **109**, 91 (1956); ЖОХ, **27**, 2372 (1957).
- ² В. А. Кухтин, Гильм Камай, ЖОХ, **28**, 1196 (1958). ³ Гильм Камай, В. А. Кухтин, ДАН, **112**, 868 (1957); ЖОХ, **27**, 2376 (1957). ⁴ В. А. Кухтин, ДАН, **121**, 466 (1958). ⁵ F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5614 (1956). ⁶ L. Horner, H. Hoffman, G. Hassel, Ber., **91**, 58 (1958). ⁷ F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Org. Chem., **22**, 857 (1957). ⁸ F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Org. Chem., **23**, 778 (1958). ⁹ L. Freedman, G. Doak, Chem. Rev., **57**, 479 (1957).

В. А. МАСЛЕННИКОВА, Ф. С. ХРИСТУЛАС и Н. К. АБУБАКИРОВ
СТРОЕНИЕ ЭРИЗИМОЗИДА — СТЕРОИДНОГО ДИГЛЮКОЗИДА
ИЗ РАСТЕНИЙ РОДА *ERYSIMUM*

(Представлено академиком М. М. Шемякиным 2 X 1958)

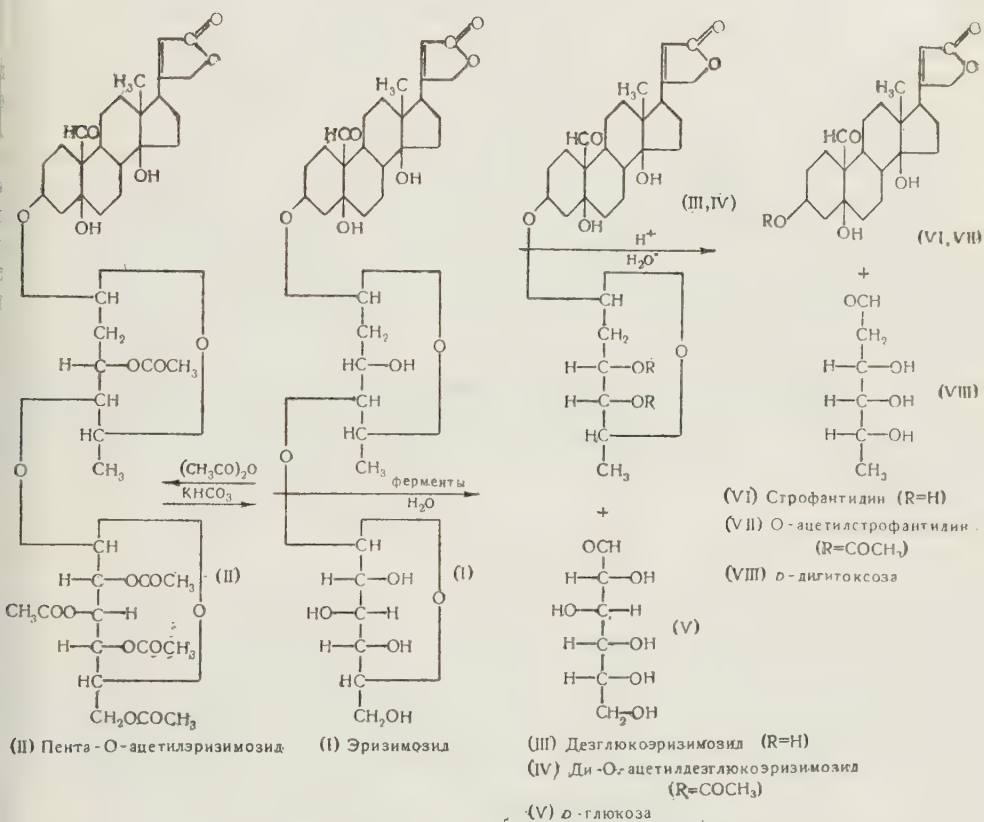
Растения рода *Erysimum* (желтушник) сравнительно лишь с недавнего времени изучаются на содержание в них стероидных глюкозидов. Наиболее плодотворно осуществлялись фармакологические исследования, приведшие к выявлению ряда растений, экстракты которых обладают специфической для сердечных глюкозидов активностью (¹⁻⁴). Химическое изучение действующих начал желтушников несколько отстало и интенсивно ведется лишь в последнее время. Из ранних работ (^{5,6}) было известно о нахождении в желтушниках веществ характера лактонов, являющихся, по-видимому, аглюконами глюкозидов, и только Теофилактону и Лошкареву (^{7, 8}) впервые удалось из *Erysimum canescens* выделить подлинный глюкозид, названный эризимином. В последнее время в *E. crepidifolium* и *E. helveticum* найден глюкозид хельветикозид (⁹) и в *E. cheirantoides* — эризимотоксин (¹⁰). Все три глюкозида — эризимин, хельветикозид и эризимотоксин — моноглюкозиды.

Нами осуществляется химическое исследование стероидных глюкозидов *Erysimum*, произрастающих в Средней Азии — *E. diffusum* Ehrh., *E. gypsaceum* Botsch. et Vved., *E. Marschallianum* Andr., *E. repandum* L., *E. violascens* M. Pop., *E. vitellinum* M. Pop. В настоящей статье приводятся данные, полученные главным образом при работе с семенами *E. diffusum* Ehrh., хотя аналогичные глюкозиды методом хроматографии на бумаге были обнаружены и в других видах *Erysimum*. Было испытано два способа экстракции. В связи с тем, что находящиеся в растениях специфические ферменты в процессе экстракции могут, если предварительно тому не воспрепятствовать, вызвать гидролитическое расщепление извлекаемых глюкозидов и последние больше не удастся получить в неизменном виде, в первом варианте был применен метод, по возможности исключающий действие ферментов. Во втором варианте сырьевой материал заведомо был подвергнут ферментации. Качественный состав глюкозидов на отдельных стадиях работы контролировался хроматографическим анализом на бумаге.

В первом случае, т. е. когда действие гидролизующих агентов было исключено, на хроматограмме смеси глюкозидов наибольшее по размеру пятно соответствовало уровню, на котором обычно останавливается продвижение диглюкозидов типа олиторизида (¹¹) ($R_f = 0,48 \pm 0,02$; система толуол — бутанол — вода, 1:1:1; проявитель — реактив Раймонда или реактив Кедде; «быстрая» хроматографическая бумага Ленинградской фабрики № 2). После долгого и многостадийного разделения (способ выделения и очистки глюкозидов будет приведен в другом месте) вещество, показывающее сходное с олиторизидом продвижение, было изолировано и давало на хроматограмме одно единственное пятно. Новый глюкозид назван эризимозидом (I). Элементарный анализ эризимозида приводит к формуле $C_{35}H_{52}O_{14}$.

Найдено % : С 60,37; Н 7,74
 $C_{35}H_{52}O_{14}$. Вычислено % : С 60,33; Н 7,52

Эризимозид представляет собой бесцветный аморфный порошок с удельным вращением $[\alpha]_D^{30} = +16,5^\circ \pm 1^\circ$ (растворимость 2,37 в метаноле). Он легко растворим в метиловом и этиловом спиртах, довольно хорошо в воде, трудно в хлороформе, нерастворим в эфире. Эризимозид дает все характерные для сердечных гликозидов группы дигиталиса — строфанта цветные реакции: Легалья, Бальета, Раймонда, Кедде, Фрержака и Дюржа, — а также характерную для стероидов реакцию Либермана. Цветная реакция с 84% серной кислотой во времени следующая: 0 мин. — зеленая, 1 мин. — темно-зеленая, 2 мин. — коричнево-зеленая, 30 мин. — коричневая, 1 час — коричневая.



При многодневном стоянии с уксусным ангидридом в растворе пиридина эризимозид дает хорошо кристаллизующееся ацетильное производное с т. пл. 221—223° (с разл.) и $[\alpha]_D^{25} = +33,9^\circ \pm 2^\circ$ (растворимость 1,80 в метаноле). Судя по анализу, данное соединение является пентаацетильным производным (II).

Найдено % : C 59,68; 59,61; H 6,98; 6,81
C₄₅H₆₂O₁₉. Вычислено % : C 59,69; H 6,89

С бикарбонатом калия в метаноловом растворе ацетильное производное легко омыляется, однако и при этом получается аморфный эризимозид (I). Строение эризимозида было установлено ступенчатым гидролизом. Под воздействием панкреатического сока улитки *Helix plectotropis* или раствора фермента, полученного из семян *E. diffusum*, эризимозид отщепляет молекулу гексозы и превращается в моноглюкозид. Хроматографией на бумаге, а также получением кристаллического озаона с т. пл. 205° отщепившийся сахар идентифицирован с D-глюкозой (V).

Лишенная глюкозы часть молекулы — дезглюкоэризимозид (III) кристаллизуется из 60%-го метанола в виде бесцветных длинных игл. Элементарный анализ соединения отвечает формуле $C_{29}H_{42}O_9$.

Найдено % : С 64,97; 64,93; Н 8,00; 8,11
 $C_{29}H_{42}O_9$. Вычислено % : С 65,15; Н 7,92

Точка плавления дезглюкоэризимозида, как и большинства сердечных глюкозидов, непостоянна. Многократно перекристаллизованный и высушенный над фосфорным ангидридом при комнатной температуре дезглюкоэризимозид имеет т. пл. 174—175°; $[\alpha]_D^{20} = +32,4^\circ \pm 2^\circ$ (растворимость 2,54 в метаноле). Этот же образец после многочасового высушивания в вакууме при 105—110°, как это обычно делается перед анализом, имел т. пл. 152—155°.

Дезглюкоэризимозид легко растворим в метаноле, этаноле и хлороформе, слабо в холодной и хорошо в горячей воде, практически нерастворим в эфире и бензоле. Глюкозид дает цветные реакции, свойственные сердечным глюкозидам с пятичленным лактонным кольцом. Положительная реакция Келлера — Килиана указывает на то, что аглюкон связан с 2-дезоксисахаром. В 84% серной кислоте глюкозид растворяется с коричневым окрашиванием, которое через 5 час. переходит в зеленое. В системе толуол — бутанол — вода (1:1:1) дезглюкоэризимозид продвигается почти одновременно со строфантидином (R_f 0,85 \pm 0,02), поэтому для их распознавания лучше применять систему хлороформ — толуол (1:1), насыщенные формамидом с использованием плотной хроматографической бумаги.

При нагревании в пиридиновом растворе с уксусным ангидридом при 100° в течение 3 час. дезглюкоэризимозид образует диацетильное производное (IV) с т. пл. 242—243°; $[\alpha]_D^{20} = +35,5^\circ \pm 2^\circ$ (растворимость 2,57 в хлороформе).

Найдено % : С 63,77; 63,88; Н 7,66; 7,64
 $C_{33}H_{46}O_{11}$. Вычислено % : С 64,03; Н 7,53

Попытки получить какое-либо производное по карбонильной группе (фенилгидразон, оксим, семикарбазон) не увенчались успехом.

Мягкий кислотный гидролиз дезглюкоэризимозида приводит к отщеплению второй молекулы сахара. Образующийся при этом аглюкон (VI), перекристаллизованный из спирта и эфира, выпадает в виде ромбических призм с т. пл. 176—177°, $[\alpha]_D^{19} + 48,6^\circ \pm 2^\circ$ (растворимость 2,61 в метаноле).

Найдено % : С 67,17; 67,13; Н 8,10; 8,14
 $C_{23}H_{32}O_6 \cdot 0,5 H_2O$. Вычислено % : С 66,80; Н 8,04

Это соединение дает моноацетильное производное $C_{25}H_{34}O_7$ (VII) с т. пл. 243° и кристаллический фенилгидразон с т. пл. 241—242°. Сравнением полученных производных, пробой смешения и по величине восхождения на бумажной хроматограмме аглюкон дезглюкоэризимозида отождествлен со строфантидином.

Сахарный компонент, остающийся в маточном растворе после отделения строфантидина, был выделен и по способу, предложенному Вестфалем с сотр. (12), сконденсирован с *n*, *n'*-нитробифенилсульфонилгидразином*. Полученный сульфонилгидразон после перекристаллизации из ацетонитрила имел т. пл. 155—156°, а после перекристаллизации из метанола т. пл. 138—139°, что соответствует константам продукта конденсации *n*, *n'*-нитробифенилсульфонилгидразина с *D*-дигитоксозой (VIII).

Сравнение молекулярных вращений эризимозида, дезглюкоэризимозида и строфантидина показывает, что в соответствии с правилом Клин-

* Авторы выражают искреннюю благодарность проф. О. Вестфалю (ФРГ), любезно приславшему образцы сульфонилгидразидов.

(¹³) сахара в обоих местах связаны β -глюкозидной связью. Таким образом, эризимозид является строфантин (3)- β -D-дигитоксозид- β -D-глюкозидом, и его строение выражается формулой (I). Эризимозид и олиторизид (¹⁴) — диастериоизомерные соединения.

Во втором варианте экстракции, когда смоченные водой семена в течение 3 дней выдерживались в термостате при 37°, как и следовало ожидать, главной составляющей частью смеси глюкозидов оказался дезглюкоэризимозид.

Поскольку дезглюкоэризимозид и ранее описанные хельветикозид (⁹) и эризимотоксин (¹⁰) имеют одинаковое химическое строение, то, несмотря на некоторую разницу в физико-химических константах, их надо признать идентичными.]

Институт химии растительных веществ
Академии наук УзССР

Поступило
30 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

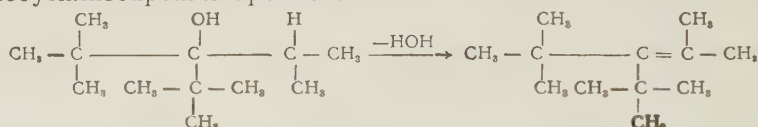
- ¹ R. Jaretzky, M. Wilke, Arch. Pharm., 270, 81 (1932). ² М. Н. Варлаков, А. И. Мазина, Фармация, № 5, 16 (1943). ³ В. В. Ревердатто, ДАН, 40, № 6, 283 (1943). ⁴ Н. В. Вершинин, Е. М. Думенова и др., Сборн. Новые лекарственные растения Сибири, Томск, в. 1, 65 (1944). ⁵ R. Berger, Heil-u. Gewurzpflanzen, 1925; Chem. Zbl., I, 1213 (1926). ⁶ В. В. Феофилактов, М. В. Царев, Фармация, № 4, 8 (1946). ⁷ В. В. Феофилактов, П. М. Лошкарев, ДАН, 94, № 4, 709 (1954). ⁸ А. И. Баньковский, Ф. Л. Бурмистров и др., Желтушник серый, М., 1953. ⁹ W. Nagata, Ch. Tamm, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 40, № 1, 41 (1957). ¹⁰ Н. П. Максютин, ЖОХ, 28, № 5, 1383 (1958). ¹¹ Н. К. Абубакиров, В. А. Масленникова, М. Б. Горовиц, Докл. УзССР, № 6, 23 (1957); ЖОХ, 28, № 8, 2279 (1958). ¹² O. Westphal, H. Feier, O. Lüderitz, I. Fromme, Biochem. Zs., 326, 139 (1954). ¹³ W. Klyne, Biochem. J., 47, № 4, xli (1950).

А. П. МЕЩЕРЯКОВ и Е. И. ЭРЗЮТОВА

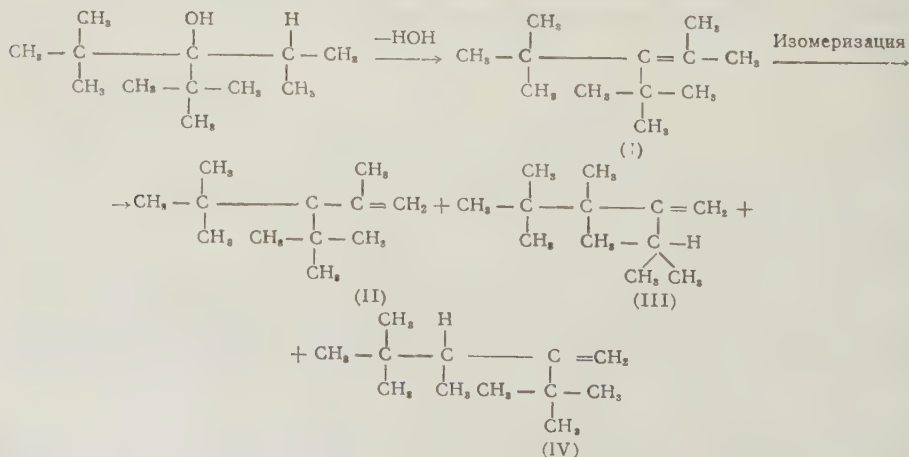
СИНТЕЗ 2,4,4-ТРИМЕТИЛ-3-ТРЕТИЧНОБУТИЛПЕНТЕНА-2 (β -ФОРМЫ ТРИИЗОБУТИЛЕНА БУТЛЕРОВА)

(Представлено академиком А. А. Баландиным 28 VII 1958)

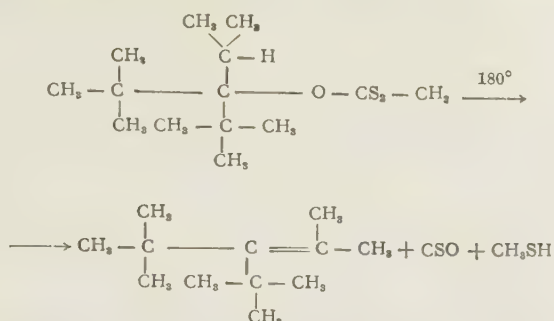
Триизобутилен был впервые получен А. М. Бутлеровым из изобутилена в присутствии серной кислоты (1). А. М. Бутлеров приписывал триизобутилену строение 2,4,4-триметил-3-третичнобутилпентена-2. Однако последующие исследователи ((2-4) и др.) показали, что триизобутилен является смесью четырех изомеров: 1,1-динеопентилэтилена (56%), 2,2,4,6,6-пентаметилгептена (34%), 2,4,4,6,6-пентаметилгептена-2 (5%) и 2,4,4,6,6-пентаметилгептена-2 (5%). Таким образом, вопрос о существовании β -формы бутлеровского триизобутилена до настоящего времени оставался открытым, и представляло интерес найти пути синтеза этого углеводорода и изучить его свойства. Одним из возможных путей синтеза 2,4,4-триметил-3-третичнобутилпентена-2 является дегидратация дитретичнобутилпропилкарбинола.



Нами было выяснено, что в процессе дегидратации дитретичнобутилпропилкарбинола в кислой среде происходит изомеризация первичного продукта дегидратации, сопровождающаяся не только перемещением двойной связи из β - в α -положение, но также и изменением скелета полученного алкена. Наши опыты по дегидратации спирта: 1) по Циглеу (5), 2) под влиянием HCl при -30° , 3) над Al_2O_3 при 220° (150 мм рт. ст.) — неизменно приводили к образованию смеси только α -алкенов, состоящей преимущественно из 3,3,4,4-тетраметил-2-изопропилпентена-1 (полученного Бартлеттом) и из 2,4,4-триметил-3-третичнобутилпентена-1, а также, возможно, и 3,4,4-триметил-2-третичнобутилпентена-1



С целью устранения скелетной изомеризации при дегидратации спирта мы применили ксантогеновый метод Л. А. Чугаева (6)



Только при дегидратации дитретичнобутилизопропилкарбинола ксантогеновым методом нам удалось наряду с изомерами (II), (III) и (IV) впервые получить нормальный продукт дегидратации 2,4,4-триметил-3-третичнобутилпентен-2 (β-форму триизобутилена Бутлерова). Наличие этого углеводорода было доказано окислением. При окислении были выделены ацетон и гексаметилацетон.

Экспериментальная часть

Дитретичнобутилизопропилкарбинол получался двумя способами: 1) взаимодействием третично-бутиллития и пентаметилацетона при температуре от -60 до -70° (4); 2) одностадийным методом, условия которого были разработаны нами, путем прибавления к металлическому литию эквимолекулярной смеси третичного хлористого бутила и пентаметилацетона при температуре $20-30^\circ$. Константы спирта: т. кип. $120-122^\circ/28-29$ мм; d_4^{20} 0,8662; n_D^{20} 1,4650; MR вычислено 59,13, найдено 59,32.

Найдено % : C 77,1; 77,2; H 13,9; 14,1
 $C_{12}H_{26}O$. Вычислено % : C 77,9; H 14,0

Литературные данные: т. кип. $120^\circ/30$ мм; n_D^{20} 1,4665 (7). Найдено $n_{\text{активн.}}$ 1,18; 1,10.

Дегидратация дитретичнобутилизопропилкарбинола над Al_2O_3 проводилась в каталитической печи при $200-220^\circ$ в вакууме (15 мм). Свойства полученного алкена: т. кип. $83-84^\circ/28$ мм; d_4^{20} 0,8222; n_D^{20} 1,4577, MR вычислено 57,15, найдено 55,83.

Найдено % : C 85,51; 85,34; H 14,11; 14,01
 $C_{12}H_{24}$. Вычислено % : C 85,63; H 14,37

Дегидратация по Циглеру проводилась в ледяной уксусной кислоте с добавлением нескольких капель концентрированной H_2SO_4 при нагревании на водяной бане в течение 30 мин. олефин имел: т. кип. $87-88^\circ/25$ мм; d_4^{20} 0,8148; n_D^{20} 1,4520; MR найдено 55,75, вычислено 57,19.

Найдено % : C 85,56; 85,44; H 14,31; 14,37
 $C_{12}H_{24}$. Вычислено % : C 85,63; H 14,37

Дегидратация с HCl при -30° . Получен алкен с т. кип. $85-81^\circ/28$ мм; d_4^{20} 0,8165, n_D^{20} 1,4502; MR вычислено 57,15, найдено 55,44.

Найдено % : C 85,83; 85,73; H 14,31; 14,47
 $C_{12}H_{24}$. Вычислено % : C 85,63; H 14,37

Полученные олефины окислялись 1% раствором $KMnO_4$ при 20° в течение 20 дней. Окисление их протекало очень медленно, и для завершения его потребовалось 6-часовое нагревание на водяной бане. Из кислых продуктов

окисления была выделена муравьиная кислота (доказывалась каломельным методом). Это указывало на присутствие в смеси только α -алкенов, что было подтверждено и характеристической частотой (1625 см^{-1}) спектров комбинационного рассеяния света.

Смесь алкенов, полученных дегидратацией по Циглеру и над Al_2O_3 гидрировалась в растворе *n*-пентана во вращающемся автоклаве над катализатором Бага при 180° и давлении 200 ат. Свойства алканов: т. кип. $200\text{--}201^\circ/757\text{ мм}$ и $100\text{--}101^\circ/32\text{ мм}$; d_4^{20} 0,7988; n_D^{20} 1,4492; MR найдено 57,2, вычислено 57,61.

Найдено % : С 84,34; 84,38; Н 15,65; 15,45
 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$. Вычислено % : С 84,61 Н 15,39

Вязкость при 20° 3,88 сст., т. заст. -70° .

Дегидратация спирта ксантогеновым методом по Чугаеву (⁶). Из 60 г спирта был получен алкоголь калия который действием на него сероуглерода превращался в ксантогеновую соль. Взаимодействием соли с йодистым метилом был получен ксантогеновый эфир в количестве 25 г. Константы его после разгонки в вакууме (10 мм) были следующие: т. кип. $135\text{--}140^\circ/30\text{ мм}$, d_4^{20} 0,9576; n_D^{20} 1,4926

Найдено % : С 61,98; 61,93; Н 10,56; Н 10,55; 19,4; 19,5
 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Вычислено % : С 60,8; Н 10,27; S 23

Из анализа следует, что полученный ксантогеновый эфир при разгонке частично распадался и содержал небольшое количество олефина. Ксантогеновый эфир подвергался термическому разложению на масляной бане при 180° . При разложении его было получено 8 г олефина, который после нескольких разгонок над Na на колонке в токе азота имел следующие свойства: т. кип. $83\text{--}84^\circ/29\text{ мм}$; d_4^{20} 0,8261; n_D^{20} 1,4585; MR найдено 55,66, вычислено 57,15.

Найдено % : С 86,0; 85,99; Н 14,18; 13,97
 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$. Вычислено % : С 85,63; Н 14,37

Полученный олефин окислялся 1% водным раствором KMnO_4 . Окисление его протекало отлично от окисления ранее полученных олефинов. Оно было закончено при 20° в течение 9 час. Быстрое окисление полученного продукта уже указывало на то, что в нем присутствует алкен, у которого двойная связь находится в β -положении (⁹).

Из кислых продуктов окисления была выделена муравьиная кислота (доказывалась каломельным методом). Из нейтральных продуктов окисления был выделен ацетон (идентифицирован по его семикарбазону с т. пл. $185\text{--}186^\circ$ и по отсутствию депрессии при плавлении пробы смешения). Кроме того, из нейтральных продуктов была выделена фракция т. кип. $150\text{--}200^\circ$ (основная масса $150\text{--}160^\circ$). Было сделано предположение, что в ней содержится гексаметилацетон. Для доказательства этого были сняты спектры комбинационного рассеяния света заведомо чистого гексаметилацетона, а затем — фракции $150\text{--}200^\circ$, полученной при окислении. Было установлено, что в ней преобладает гексаметилацетон.

Частоты $\Delta\nu$ (в см^{-1}): 360(2 дв), 410(2ш), 536(3), 636(10), 837(7), 938(5 дв), 1449(7), 1445(4), 1692(4) и др.

Кроме того, доказано, что в этой же смеси имеется в существенном количестве неокислившийся алкен, с частотой двойной связи $\Delta\nu$ 1625 см^{-1} и в незначительном количестве алкен с частотой двойной связи $\Delta\nu$ 1673 см^{-1} . Таким образом, как окислением, так и методом комбинационного рассеяния света было доказано наличие в смеси алкенов, полученных дегидратацией ксантогеновым методом алкена 2,4,4-триметил-3-третичнобутилпентена-2, β -формы триизобутилена Бутлерова.

Спектры комбинационного рассеяния света полученных алкенов алканов ($\Delta\nu$, см^{-1}).

1. Смесь алкенов, полученная дегидратацией спирта по Циглеру: 187 (2ш), 244 (0ш), 413 (3ш), 490 (0ш), 546 (5), 632 (8), 678 (6), 704 (0), 751 (0)

820 (5), 860 (6ш), 895 (1), 910 (2), 927 (6), 953 (1), 980 (0), 1024 (0), 1047 (0), 1083 (4), 1104 (4ш), 1202 (1), 1220 (5ш), 1246 (1), 1285 (1), 1306 (0), 1341 (1), 1362 (0), 1420 (2ш), 1445 (3ш), 1470 (4ш), 1625 (5), 2866 (5), 2904 (8), 2927 (5ш), 2968 (10 ш), 2987 (10ш), 3080 (5).

2. Смесь алкенов, полученных дегидратацией спирта действием HCl при -30° : 148 (4), 184 (3), 240 (0), 309 (0), 368 (0), 416 (1ш), 497 (2ш), 544 (6), 612 (0), 632 (10), 676 (9), 703 (1), 754 (2), 818 (8), 855 (9), 894 (1), 907 (3), 925 (9), 954 (1), 1021 (2), 1045 (0), 1083 (5), 1098 (5ш), 1155 (1ш), 1201 (5), 1218 (8), 1246 (2), 1306 (2), 1337 (2), 1360 (2), 1393 (1), 1418 (3), 1443 (8), 1468 (8ш), 1625 (8), 2868 (5), 2903 (8), 2926 (4ш), 2966 (10ш), 2986 (7ш), 3080 (4).

3. Смесь алкенов, полученных дегидратацией спирта над Al_2O_3 : 149 (2), 209 (0), 333 (0), 489 (0), 530 (0), 605 (1), 635 (6), 678 (1), 738 (2), 789 (1), 823 (1), 838 (1), 859 (2), 877 (0), 905 (2), 924 (3), 955 (0), 1019 (0), 1041 (0), 1106 (0), 1136 (0), 1202 (2), 1218 (2), 1254 (0), 1319 (0ш), 1364 (0), 1383 (0), 1413 (2), 1444 (4), 1467 (4ш), 1625 (5), 2869 (5), 2913 (8ш), 2961 (7), 2994 (6), 3082 (1).

4. Смесь алкенов, полученных дегидратацией спирта ксантогенным методом по Чугаеву: 148 (3), 210 (2ш), 339 (2ш), 390 (3), 432 (0), 457 (0), 486 (0), 510 (0), 528 (1), 570 (3), 610 (2), 635 (10), 677 (2), 719 (0), 739 (6), 764 (2), 796 (3), 821 (5), 838 (5), 859 (8), 872 (1), 904 (8), 927 (8ш), 951 (1), 986 (1), 1015 (1), 1042 (2ш), 1082 (0), 1108 (1), 1140 (1), 1202 (7ш), 1223 (7), 1262 (0), 1304 (2), 1323 (2ш), 1361 (2), 1382 (1), 1415 (7), 1442 (10ш), 1465 (10ш), 1627 (10), 1671 (1), 2865 (8), 2880 (2), 2904 (9), 2930 (2), 2962 (8ш), 2988 (8ш), 3082 (5).

5. Спектр алканов: 148 (1), 164 (0), 427 (1ш), 289 (0), 324 (0), 358 (0), 422 (0), 437 (4), 467 (1), 495 (1), 515 (0), 571 (5), 621 (0), 673 (4), 678 (6), 697 (0), 728 (0), 750 (1), 806 (7), 848 (8), 897 (7), 929 (9), 949 (2), 977 (3), 999 (1), 1022 (2), 1043 (0), 1068 (1ш), 1097 (2), 1128 (0), 1173 (3ш), 1215 (2), 1225 (0), 1252 (0), 1286 (4), 1308 (0), 1308 (0), 1342 (2), 1359 (0), 1381 (2), 1399 (2), 1424 (0), 1443 (10), 1469 (9ш), 2867 (7), 2908 (9), 2951 (5), 2973 (8), 3061 (0), 3086 (0).

Присутствие в смеси алкенов, полученных разными методами, алкенов, имеющих в молекуле два соседних четвертичных углеродных атома (углеводород, 3,3,4,4-тетрабутил-3-изопропилпентен-1) соответственно подтверждается частотами $632(8)$, $632(10)$, $635(6)$ и $635(10)$ cm^{-1} , двойной связи — частотами $1625(5)$, $1625(8)$, $1625(5)$ и $1627(10)$ cm^{-1} . В спектрах алкенов, полученных дегидратацией спирта ксантогенным методом, имеется характеристическая частота $1671(1)$ cm^{-1} , являющаяся признаком четырехзамещенного производного этилена 2,4,4-триметил-3-третичнобутилпентена-2, что подтверждено также окислением — выделением ацетона и гексаметилацетона.

В спектре полученной смеси алканов имеются частоты $673(4)$, $678(6)$ cm^{-1} — признак двух соседних четвертичных углеродных атомов 2,2,3,3,4,5-гексаметилгексана; частота $929(9)$ cm^{-1} характеризует наличие четвертичных углеродных атомов на конце цепи молекулы и $1173(3ш)$ — наличие изопропильной группы молекулы 2,2,4,4-тетраметил-3-изопропилпентана. Помимо названных частот имеются также частоты $697(0)$, $728(0)$ cm^{-1} , указывающие на возможное присутствие 2,2,3,4,5,5-гексаметилгексана.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Бутлеров, ЖРХО, **5**, 187 (1873); **11**, 197 (1879). ² С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, ЖРХО, **61**, 2176 (1929). ³ F. C. Whitmore, C. D. Wilson, T. V. Carpinola, C. O. Tauberg, G. S. Heming, K. V. Grew, I. N. Coshy, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2035 (1941). ⁴ P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **67**, 141 (1945); **77**, 2861 (1955). ⁵ K. Zigler, Lieb. Ann., **443**, 17 (1925). ⁶ Л. А. Чугаев, Избр. тр., **2**, Изд. АН СССР, 1954. ⁷ F. L. Howard, T. W. Mears, A. Fookson, P. Pomerantz, D. B. Books, J. Res. Nat. Bur. Stand., **38**, 365 (1947). ⁸ И. Н. Назаров, Бер., **70**, 606, 617 (1937). ⁹ Н. А. Прилежаев, Органические перекиси и применение их для окисления непредельных, Варшава, 1912.

Н. С. НИКОЛАЕВ и А. А. ОПАЛОВСКИЙ
ДИФТОРОКСИМОЛИБДЕНОВАЯ КИСЛОТА
(СИНТЕЗ И СВОЙСТВА)

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 4 X 1958)

Для молибдена (VI) известно существование гексафторида MoF_6 , а также оксифторидов: молибденокситетрафторида MoOF_4 и молибденоксидифторида MoO_2F_2 . Оксифториды молибдена получают действием безводного фтористого водорода на соответствующие оксихлориды ⁽¹⁾. При растворении молибдатов во фтористоводородной кислоте или при прибавлении фторидов щелочных металлов к растворам трехокси молибдена во фтористоводородной кислоте были получены многочисленные оксифторомолибдаты, которые можно рассматривать как фторзамещенные соответствующих молибдатов ⁽²⁾. Большинство из них теряет фтор при прокаливании.

При изучении системы $\text{HF} - \text{MoF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ методом изотермической растворимости ⁽³⁾ авторами было показано, что взаимодействие трехокси молибдена со фтористоводородной кислотой приводит к образованию ацидокомплексного соединения — дифтороксимолибденовой кислоты $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, фигурировавшей в системе как в виде твердой фазы, так и в виде соединения в растворе. Калиевая соль этой кислоты $\text{K}_2\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ была выделена Шмитц - Думомтом и Олгенгофом ⁽⁴⁾ при изучении ими поведения трехокси молибдена в растворе фтористого калия.

В настоящем сообщении приводится метод синтеза дифтороксимолибденовой кислоты путем взаимодействия молибденовой кислоты со фтористоводородной кислотой, а также описываются некоторые ее свойства.

Экспериментальная часть

Температурные условия синтеза устанавливались в зависимости от растворимости молибденовой кислоты во фтористоводородной кислоте. Повышение температуры приводит к возрастанию растворимости молибденовой кислоты во фтористоводородной кислоте (см. табл. 1, рис. 1).

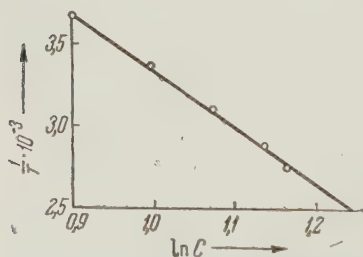


Рис. 1. Растворимость молибденовой кислоты во фтористоводородной кислоте в зависимости от температуры

Таблица 1

Растворимость молибденовой кислоты во фтористоводородной кислоте (исходный раствор — 40,3% HF)

Т-ра, °C	1000/T	MoO ₃ , вес. %	MoO ₃ , мол/л (C)	ln C
0	3,66	35,41	2,46	0,9001
25	3,35	39,01	2,71	0,9970
50	3,09	42,03	2,92	1,0716
75	2,87	44,72	3,11	1,1347
90	2,75	46,11	3,20	1,1630

Таким образом, был намечен путь синтеза дифтороксимолибденовой кислоты: растворение молибденовой кислоты в кипящей фтористоводородной кислоте.

ной кислоте и кристаллизация при охлаждении дифтороксимолибденовой кислоты.

Синтез дифтороксимолибденовой кислоты. Дважды перегнанная фтористоводородная кислота в количестве 100 г нагревалась в платиновой чашке до кипения, после чего добавлялось 50 г молибденовой кислоты (марки ч.д.а.), что образовывало насыщенный раствор. Горячий раствор отфильтровывался через платиновую воронку с платиновой губкой от избытка молибденовой кислоты и охлаждался до комнатной температуры. При охлаждении выделялся кристаллический бесцветный осадок. Осадок отделялся от маточного раствора, промывался два раза декантацией этиловым спиртом и еще три раза на воронке при энергичном отсасывании. Вещество высушивалось при пониженном давлении при температуре 50—60°.

Вещество анализировалось на содержание в нем MoO_3 и HF , методом, описанным ранее (3). Результаты анализа представлены в табл. 2. Для сравнения в таблице даны также результаты, полученные при анализе твердой фазы $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделенной в системе $\text{HF} - \text{MoF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ (3).

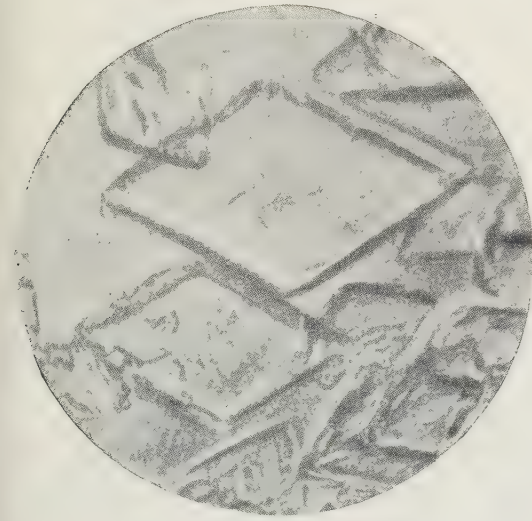


Рис. 2. Микрофотография кристаллов дифтороксимолибденовой кислоты

Свойства дифтороксимолибденовой кислоты. Дифтороксимолибденовая кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, постепенно разлагающееся на воздухе с изменением окраски от бесцветной к желтоватой до зеленовато-желтой. Хранение в запаянных ампулах приводит к аналогичному (но более медленному) изменению окраски. При хранении в тефлоновых сосудах в вакууме дифтороксимолибденовая кислота не претерпевает изменений. Форма кристаллов полностью идентична ранее полученной в системе $\text{HF} - \text{MoF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2) (3).

Была установлена растворимость дифтороксимолибденовой кислоты в воде при различных температурах.

Дифтороксимолибденовая кислота имеет значительную растворимость в воде, увеличивающуюся при повышении температуры (см. табл. 3). По данным растворимости дифтороксимолибденовой кислоты в воде в зависимости от температуры возможно вычисление теплоты растворения согласно уравнению Шредера: $\ln C = \frac{\Delta H (T - T^\circ)}{RTT^\circ}$. Для расчетов можно также воспользоваться графиком $C = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ (см. рис. 3).

Таблица 2

Химический анализ дифтороксимолибденовой кислоты

Метод получения	MoO_3 , %	HF , %	H_2O , %	F : Mo
Получено при синтезе	71,68	20,02	8,30	2,01
Получено в виде твердой фазы системы $\text{HF} - \text{MoF}_6 - \text{H}_2\text{O}$	70,80	19,58	9,62	1,99
Рассчитано по составу $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	71,28	19,81	8,91	2,00

Теплота растворения дифтороксимолибденовой кислоты оказалась равной $-0,4805$ ккал/моль. В данном случае эта величина относится к теплоте растворения в насыщенном растворе (последняя теплота растворения). Однако в связи с тем, что уравнение Шредера применимо в строго определенных условиях (весьма малая растворимость и отсутствие химического воздействия растворителя, что в рассматриваемом случае не имело места), полученное значение последней теплоты растворения может рассматриваться лишь как качественная характеристика теплового эффекта. Эта точка зрения находится в соответствии с общими положениями работ Н. К. Воскресенской ⁽⁵⁾.

Таблица 3

Растворимость дифтороксимолибденовой кислоты в воде

T-ра, °C	1000/Г	MoO ₃ всс. %	MoO ₃ мол/л (C)	ln C
0	3,66	44,46	3,09	1,128
25	3,35	48,38	3,36	1,212
50	3,09	51,32	3,57	1,283
75	2,87	53,92	3,75	1,323
90	2,75	56,46	3,90	1,364

Термический анализ дифтороксимолибденовой кислоты. Дифтороксимолибденовая кислота была подвергнута термографическому исследованию. На кривой нагревания (рис. 4) имеется три эндозффекта при температурах 290, 380 и 555°. Для расшифровки эффекто-

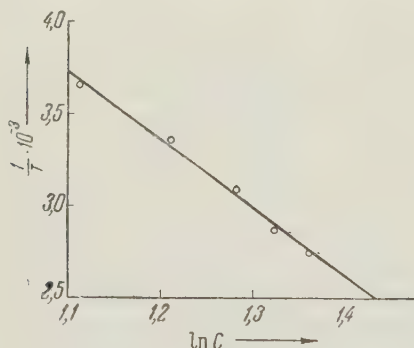


Рис. 3. Растворимость дифтороксимолибденовой кислоты в воде в зависимости от температуры

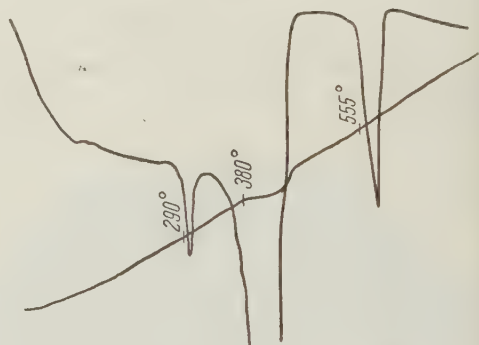


Рис. 4. Термограмма разложения

вещество выдерживалось при соответствующих температурах в течение часа, после чего проводился химический анализ проб. Данные химического анализа представлены в табл. 4.

Дифтороксимолибденовая кислота не разлагается при нагревании до 290°. При температуре 290° отщепляется одна молекула воды и 0,5 молекулы фтористого водорода; таким образом, при этом происходит деструкция комплексной кислоты. При температуре 380° происходит дальнейшее отщепление фтора с образованием полиоксифтормолибденовой кислоты состава $H_3Mo_4O_{13}F$. Калиевая соль подобной кислоты получена Шмитц-Думонтом и Опгенгофом ⁽⁴⁾ в качестве неустойчивого продукта дегидратации соединения $H_3Mo_4O_{13}F \cdot 3H_2O$.

Дальнейшее повышение температуры до 555° приводит к образованию чистой трехокиси молибдена. При этой же температуре уже происходит возгонка продукта термического разложения — трехокиси молибдена.

Таблица 4

Составы продуктов, полученных при термическом разложении дифтороксимолибденовой кислоты $H_2Mo_3F_2 \cdot H_2O$

T-ра нагревания, °C	Mo, %	F, %	F : Mo	Состав соединения
290	56,06	16,26	1,45	$H_3Mo_4O_6F_3$
380	64,46	3,02	0,24	$H_3Mo_4O_{13}F$
555	66,96	—	—	MoO_3

Процесс термического разложения сопровождается образованием в качестве промежуточных продуктов соединений, которые можно рассматривать как фторзамещенные изополикислоты. Результаты термографического исследования позволяют сделать заключение, что вода, входящая в состав дифтороксимолибденовой кислоты, не гигроскопическая, а входит в состав комплексной молекулы.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
1 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Ruff, F. Eisner, Ber., **40**, 2926 (1907). ² И. Г. Рысс, Химия фтора и его неорганических соединений, 1956, стр. 641. ³ Н. С. Николаев, А. А. Опаловский, Журн. неорг. хим. (1959), в печати. ⁴ O. Smitz-Dumont, R. Orgeu, Zs. anorg. Chem., **275**, 21 (1954). ⁵ Н. К. Воскресенская, Г. Н. Янковская, Журн. физ. хим., **21**, в. 6 (1947).

С. С. НОВИКОВ, Т. И. ГОДОВИКОВА и В. А. ТАРТАКОВСКИЙ
СИНТЕЗ РТУТЬОРГАНИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 14 VII 1958)

Как известно, многие соли ртути органических и неорганических кислот находят широкое применение в реакциях меркурирования, присоединения к кратной связи и др. Можно было предположить, что ртутные соли аци-формы нитроалканов также будут склонны вступать в некоторые из этих реакций. Изучение в этой области было начато с исследования ртутной соли тринитрометана как вещества, в котором таутомерные переходы выражены особенно четко (1).

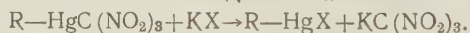
Нами было установлено, что ртутная соль тринитрометана легко меркурирует соединения как алифатического ряда, содержащие подвижный атом водорода, так и ароматических и гетероциклических рядов, с образованием веществ общей формулы $R-HgC(NO_2)_3$ по схеме:



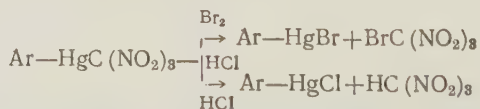
Мы подробно изучили эту реакцию на примерах малонового, ацетоуксусного, нитроуксусного эфиров, ацетилацетона, ацетона, циклопентанона, бензола, толуола, анизола, анилина, диметиланилина, фурана и тиофена.

Условия реакции, константы, выходы и анализы конечных продуктов сведены в табл. 1.

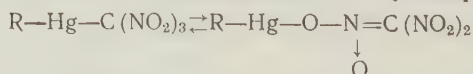
Доказательство строения синтезированных ртутьорганических нитросоединений осуществлялось заменой тринитрометильного остатка на галлоид при взаимодействии их с галлоидным калием:



Тринитрометилмеркурилы при действии брома образуют соответствующие меркурбромиды и бромтринитрометан. Концентрированная соляная кислота превращает их в меркурхлориды:



Ультрафиолетовые спектры синтезированных нами соединений, снятые в полярных и неполярных растворителях, резко различны и совпадают со спектрами, полученными Ганчем (2) для ртутной соли тринитрометана в соответствующих растворителях. Это обстоятельство заставляет предположить, что продукты меркурирования, так же как и сама ртутная соль тринитрометана, могут существовать, в зависимости от природы растворителя, в двух взаимно превращающихся таутомерных формах:



и в кристаллическом состоянии представляют собой истинные металлоорганические соединения $R-Hg-C(NO_2)_3$.

Весьма своеобразно проходит реакция ртутной соли тринитрометана с нитробензолом, *m*-динитробензолом, *o*-нитротолуолом и *o*-нитроанизолом. Судя по данным элементарного анализа и химическим свойствам, полученные в процессе реакции вещества являются комплексными продуктами присоединения молекулы ртутной соли тринитрометана к молекуле соответствующего нитроароматического соединения.

Таблица 1

№ п. п.	R*	Раствори- тель	Темп. реакц.	Время реакц., час	Т. пл., °C	Выход, %	C, %		H, %		N, %	
							найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1	HC(COOC ₂ H ₅) ₂	Эфир	20	12	разл. >250°	35	18,71		2,29		7,97	
2	HC(COOC ₂ H ₅)(COCH ₃)	Вода	20	12	159	80	18,84 17,73	18,85	2,49 1,93	2,18	8,01 8,58	8,24
3	HC(COOC ₂ H ₅)(NO ₂)	Вода	20	0,25	135	96	17,86 12,33	17,52	2,02 1,22	1,89	8,59 11,27	8,76
4	HC(COCH ₃) ₂	Вода	20	12	158	95	12,38 15,98	12,44	1,38 1,55	1,25	11,19 8,92	11,60
5	CH ₃ COCH ₃	Вода	20	50	153	98	16,23 12,05	15,02	1,62 1,40	1,57	8,94 10,16	9,34
6	C ₆ H ₅ O	Вода	20	60	140	95	12,08 16,57	11,78	1,44 1,73	1,24	10,19 9,55	10,31
7	C ₆ H ₅	Бензол	80	5	146	58,5	16,70 19,90	16,61	1,77 1,30	1,63	9,62 9,71	9,69
8	CH ₃ C ₆ H ₄	Толуол	80	3	n=149 o=126	51,5	19,96 21,45	19,70	1,33 1,70	1,18	9,71 9,59	9,85
9	CH ₃ OC ₆ H ₄	Спирт	78	0,5	n=101 o=114	41	21,77 20,68	21,75	1,73 1,36	1,59	9,49 8,72	9,51
10	C ₆ H ₅ NH	Спирт	20	мгно- венно	117	59	20,69 18,96	20,99	1,46 1,67	1,69	8,83	9,18
11	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	Спирт	20	мгно- венно	110	70	19,00	18,98	1,76	1,36		
12	C ₆ H ₅ O	Эфир	20	0,5	120	25	14,71	неустойчив			9,98	
							14,38		0,85	0,76	10,03	10,01
13	C ₆ H ₅ S	Эфир	20	0,5	115	28	14,79		1,00			
								неустойчив				

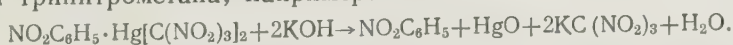
* Общая формула RHgC(NO₂)₃.

Таблица 2

Формула	Время ре- акц., час	Т. пл., °C	Выход, %	C, %		H, %		N, %	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
NO ₂ C ₆ H ₅ ·Hg[C(NO ₂) ₃] ₂	3,5	116	55	15,50 15,67	15,40	0,81 0,91	0,80	15,54 15,48	15,72
m-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄ ·Hg[C(NO ₂) ₃] ₂	3,5	147	60	14,41 14,45	14,72	0,94 0,80	0,61	—	—
o-CH ₃ (NO ₂)C ₆ H ₄ ·Hg[C(NO ₂) ₃] ₂	3,5	75	55,5	16,82 17,06	16,94	0,87 0,95	1,10	—	—
o-CH ₃ O(NO ₂)C ₆ H ₄ ·Hg[C(NO ₂) ₃] ₂	2	109	51	16,48 16,37	16,53	1,06 1,13	1,07	14,84 15,26	15,00

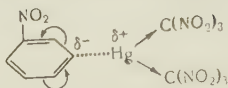
Примечание. Растворитель — бутиловый спирт, температура реакции 117°.

Действие щелочей приводит к разрушению комплекса с образованием исходного нитроароматического соединения, окиси ртути и соответствующей соли тринитрометана, например:

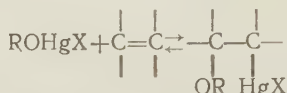
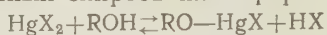


Ртутная соль тринитрометана не реагирует с *м*-динитротолуолом, *м*-динитроанизолом и *м*-тринитробензолом, т. е. с соединениями, содержащими заместители в мета-положении относительно нитрогруппы. Это на-

блюдение дает основание предложить следующее строение комплекса



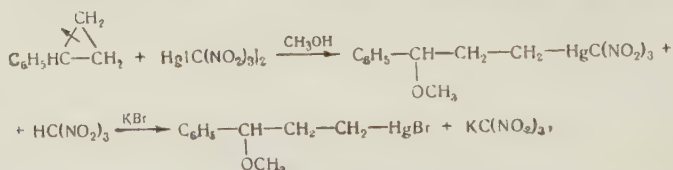
Нами изучалось также действие ртутной соли тринитрометана на соединения, содержащие двойную связь. Как известно ⁽³⁾, ряд солей ртути в растворителях общей формулы ROH присоединяется к олефинам с образованием β-меркурированных спиртов или эфиров по схеме:



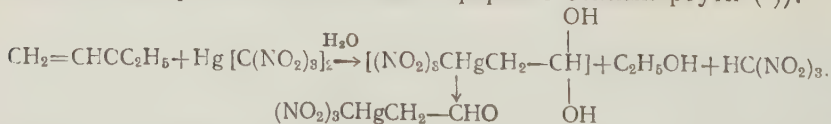
Исследуя взаимодействие $\text{Hg}[\text{C}(\text{NO}_2)_3]_2$ с этиленом в водном или спиртовых растворах, мы установили, что продуктом реакции является не ожидаемый спирт (или эфир), а тринитрометил-3,3,3-тринитропропилртуть:



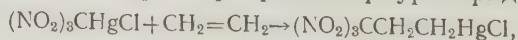
Это же соединение образуется и при действии ртутной соли тринитрометана на этилен в нитробензоле и нитрометане. Тем самым можно считать доказанным, что образование тринитрометил-3,3,3-тринитропропилртути происходит путем непосредственного присоединения элементов ртутной соли тринитрометана к этилену (схема II). Необходимо подчеркнуть, что такой тип присоединения солей ртути к двойной связи является новой реакцией в химии ртутьорганических соединений. Однако при изучении взаимодействия ртутной соли тринитрометана с фенилциклопропаном и винилэтиловым эфиром в водной или спиртовой средах нами показана способность этой соли реагировать в виде своей гидро(алко)окиси, т. е. по схеме (I) с образованием в случае фенилциклопропана γ-меркурированного эфира, который действием бромистого калия переведен в 3-метокси-3-фенилпропилмеркуробромид, описанный в литературе ⁽⁴⁾.



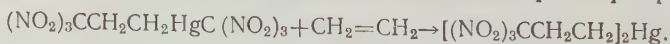
а в случае винилэтилового эфира — тринитрометилмеркурацетальдегид (по общей схеме реакций виниловых эфиров с солями ртути ⁽⁵⁾):



Интересно отметить, что к реакциям присоединения по двойной связи способны не только сама ртутная соль тринитрометана, но также и соединения типа $\text{R}-\text{HgC}(\text{NO}_2)_3$. Так, например, хлормеркуртринитрометан (образующийся при взаимодействии тринитрометана с водным раствором сулемы) дает с этиленом тринитропропилмеркурхлорид.

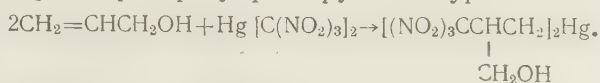


а тринитрометил-3,3,3-тринитропропилртуть дает бис-тринитропропилртуть*



* Бис-тринитропропилртуть можно получить непосредственно из ртутной соли тринитрометана и этилена при проведении реакции в спиртовой среде без выделения тринитрометилтринитропропилртути.

Присоединение ртутной соли тринитрометана к двойной связи было изучено на примерах пропилена, стирола, циклогексена, аллилового спирта и метилового эфира акриловой кислоты. Во всех случаях реакция протекает по схеме (II). С аллиловым спиртом ртутная соль тринитрометана даже в водном растворе сразу реагирует по уравнению:



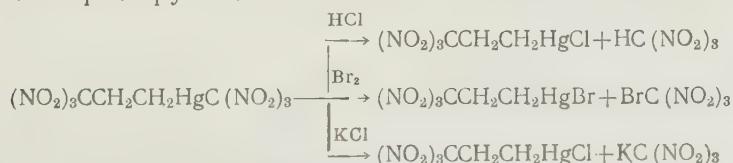
В табл. 3 указаны константы и выходы некоторых полученных веществ.

Таблица 3

Формула	Т. пл., °C	Выход, %	С, %		Н, %		N, %	
			найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{HgC}(\text{NO}_2)_3$	167	93	8,97 9,13	9,00	0,79 0,82	0,76	15,96 15,97	15,99
$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}^*$	142	92	—	—	—	—	—	—
$[(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2]_2\text{Hg}$	155	84	12,73 12,86	12,94	1,44 1,49	1,45	14,82 15,06	15,09
$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{HgC}(\text{NO}_2)_3$	134	97	11,04 11,16	11,06	1,17 1,21	1,11	—	—
$[(\text{NO}_2)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{Hg}$	124	79	16,62 16,69	16,42	2,19 2,23	2,06	14,15 14,21	14,38
$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{HgC}(\text{NO}_2)_3$	129	80	19,53 19,72	19,85	1,38 1,43	1,33	—	—
$\begin{array}{c} \text{HgC}(\text{NO}_2)_3 \\ \\ \text{C}(\text{NO}_2)_3 \end{array}$	95	55	16,47 16,53	16,48	1,70 1,81	1,73	—	—
$[(\text{NO}_2)_3\text{CCH}(\text{CH}_2\text{OH})]_2\text{Hg}$	109	70	15,57 15,71	15,58	2,07 2,10	1,96	13,71 13,89	13,62
$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{HgC}(\text{NO}_2)_3$	150	82	12,26 12,28	12,28	0,95 1,22	1,03	—	—
$(\text{NO}_2)_3\text{CHgCH}_2\text{CHO}$	128	65	9,22 9,31	9,15	0,76 0,84	10,76	10,71 10,92	10,67

* Найдено %: Cl 8,65; 8,73. Вычислено %: Cl 8,56.

В то время как симметричные ртутьорганические полинитросоединения вполне устойчивы к действию кислот, галоидов и галоидных солей, несимметричные реагируют с ними по схеме:



Ртутная соль тринитрометана не присоединяется к олефинам изо-строения (изо-бутилен, 3-этилпентен-3), имеющим хотя бы один четвертичный атом углерода у двойной связи.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Н. Zey, H. Kissel, Ber., 32, 1365 (1899); H. Zey, Ber., 38, 973 (1905).
2 А. Hantzsch, K. Voigt, Ber., 45, 109 (1912). 3 Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, 1945, стр. 53. 4 Р. Я. Левина, В. Н. Костин, В. А. Тартаковский, ЖОХ, 27, 881 (1957). 5 А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Н. Н. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 63.

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО,
Г. В. ОДАБАШЯН и С. И. КРОХМАЛЕВ

ФТОРКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛКИЛХЛОРКРЕМНИЙ-ГИДРИДОВ К 1, 1, 2, 2-ТЕТРАФТОРЭТИЛАЛЛИЛСВОМУ ЭФИРУ

В предыдущей работе ⁽¹⁾ нами было показано, что реакция присоединения алкилхлоркремнийгидридов к 1,1,2,2-трифтор-2-хлорэтилаллиловому эфиру ($\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{Cl})\text{H}$) (А) в присутствии платинированного угля является удобным методом синтеза простых фторкремнийорганических эфиров. На основании данных по совместному присоединению к $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{Cl})\text{H}$ соответствующих пар алкилхлоркремнийгид-

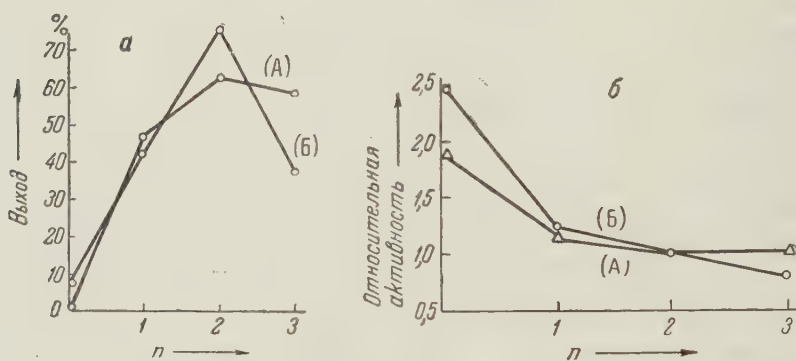


Рис. 1. Присоединение алкилхлоркремнийгидридов $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})\text{SiH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})_2\text{SiH}$ и Cl_3SiH к (А) и к (Б): а — выход продуктов присоединения, б — относительная активность алкилхлоркремнийгидридов, определенная методом «конкуренции». n — число Si — Cl-связей в $\text{R}_3(\text{Cl})\text{SiH}$

ридов последние были расположены (по относительным выходам продуктов присоединения) в следующий ряд:



— в отличие от присоединения тех же алкилкремнийгидридов в отсутствие «конкурирующего» кремнийгидрида *.

В данной работе мы более детально исследовали эту реакцию на примере тех же алкилхлоркремнийгидридов и 1,1,2,2-тетрафторэтилаллилового эфира $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (Б). Все опыты проводились в сравнимых условиях (см. табл. 1 и 2). Полученные при этом результаты полностью подтверждают изложенные выше выводы (см. рис. 1).

В случае присоединения $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$ к (Б) ни сушка катализатора в вакууме (2 мм) при 300° , ни обработка его $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ни проведение реакции в присутствии $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ для удаления возможной влаги не приводят к увеличению выхода продукта присоединения. Однако добавление даже малых количеств $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ резко увеличивает выход продуктов присоединения **. Этот факт, как и все отмеченные выше, дает основания предполагать следующее: 1) реакция присоединения кремнийгидридов на плати-

* В этом случае наиболее легко присоединялись $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ и $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})\text{SiH}$ наиболее трудно $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$.

** Присоединение $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$ к (Б) в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ начинается при комнатной температуре и протекает с большой скоростью.

ированном угле, возможно, является радикальноцепной; 2) существенную роль в этом процессе, очевидно, играют силы адсорбции реагирующих молекул на поверхности катализатора; 3) легкость образования и активность силильных радикалов зависит от характера стоящих у Si заместителей; различие в активности силильных радикалов (вместе с другими факторами) может объяснить отмеченные выше особенности реакции присоединения.

Таблица 1



Исходные гидриды**	Всего гидрида, г (мол.)	R _F , г (мол.)	Макс. темп. реакц., °C	Макс. давл., атм.	Продукты реакции	Выход	
						г	%
Cl ₃ Si — H	40,6 (0,3)	47,5 (0,3)	161	11	Cl ₃ Si — R _F	51	58,0
(CH ₃) (Cl) ₂ SiH***	34,5 (0,3)	47,5 (0,3)	162	11	(CH ₃) (Cl) ₂ SiR _F	29	35,0
(C ₂ H ₅) (Cl) ₂ SiH	38,7 (0,3)	47,5 (0,3)	160	10	(C ₂ H ₅) (Cl) ₂ SiR _F	54	63,0
(C ₂ H ₅) (Cl) ₂ SiH	36 (0,25)	40 (0,25)	183	8	(C ₂ H ₅) (Cl) ₂ SiR _F	30	40,0
(CH ₃) (C ₂ H ₅) (Cl) SiH	32,6 (0,3)	47,5 (0,3)	170	11	(CH ₃) (C ₂ H ₅) (Cl) SiR _F	37	46,0
(CH ₃) (C ₂ H ₅) ₂ SiH****	30,7 (0,3)	47,5 (0,3)	172	16	(CH ₃) (C ₂ H ₅) ₂ SiR _F	следы	—

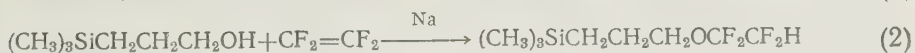
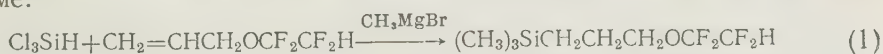
* R_F = CH₂ = CHCH₂OCF₂CF₂H. ** Все реакции проводились в присутствии 0,3 г 1%Pt/C 0,3 ч., время реакции 3 часа. *** Низкий выход продукта присоединения, очевидно, связан с загрязненностью H₂SiCl₄. **** Реакция с 0,2 мл раствора 0,1 M H₂PtCl₆·6H₂O в изопропиловом спирте при комнатной температуре, после 30 мин. дала 22 г (28,1%) продукта присоединения.

Таблица 2

№ п. п.	Исходные гидриды *	Макс. темп. реакц., °C	Макс. давл., атм.	Продукты присоединения	Выход	
					г	%
1	C ₂ H ₅ SiHCl ₂	167	11,5	C ₂ H ₅ (Cl) ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₂ H	30,2	35
	Cl ₃ SiH			Cl ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₂ H	28,4	32
2	C ₂ H ₅ SiCl ₂ H	170	8	(C ₂ H ₅) (Cl) ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₂ H	25,0	29
	(CH ₃) (C ₂ H ₅)SiClH			(CH ₃) (C ₂ H ₅) (Cl)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₂ H	28,4	36
3	C ₂ H ₅ SiCl ₂ H	158	7	(C ₂ H ₅) (Cl) ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₂ H	17,0	20
	(CH ₃) (C ₂ H ₅) ₂ SiH			(CH ₃) (C ₂ H ₅)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₂ H	17,3	49
4	Cl ₃ SiH	172	12	Cl ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₂ H	38,4	19
	(CH ₃) (C ₂ H ₅) ₂ SiH			(CH ₃) (C ₂ H ₅) ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₂ H	20,0	26

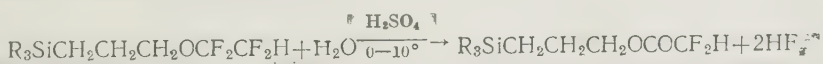
* В реакцию вводились по 0,3 моля каждого гидрида и 0,3 моля CH₂ = CHCH₂OCF₂CF₂H. Количество катализатора (1%Pt/C) 0,3 г. Время реакции 3 часа.

Строение продуктов присоединения доказывалось встречным синтезом по схеме:



Сравнение спектров комбинационного рассеяния обоих соединений, а также других физических свойств подтверждает их полную тождественность.

В заключение отметим, что полученные фторэфиры γ-гидроксипропилтриалкилсиланов не дают при обработке 96% H₂SO₄ при 0—10° с соответствующих сложных эфиров по схеме:



Как известно (2), подобная реакция в ряду простых эфиров типа ROCF₂·CF₂H (R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇ и др.) в этих условиях протекает очень легко.

1. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир γ-гидроксипропилтрихлорсилана Cl₃SiCH₂CH₂CH₂OCF₂CF₂H (I). 40,6 г (0,3 моля) трихлорсилана и 47,5 г (0,3 моля) (Б) нагревались при 161° в

присутствии 0,3 г 1% платины на угле в течение 3 час. в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 200 мл. Максимальное давление 11 атм. Вес продуктов реакции 81,5 г. Разгонкой их на колонке со стеклянной насадкой получено 51 г (58%) чистого (I) т. кип. $186^{\circ}/751$ мм, d_4^{20} 1,4335, n_D^{20} 1,3994, MR найдено 49,58, вычислено 49,58.

Найдено % : С 20,54; 20,51; Н 2,46; 2,57; Cl 36,18; 36,23;
F 24,77; 24,53

$[C_5H_7SiCl_3F_4O$. Вычислено % : С 20,46; Н 2,40;] Cl 36,23; F 25,89

2. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир γ -гидроксипропилметилдихлорсилана, $(CH_3)(Cl)_2SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$ (II). Условия опыта представлены в табл. 1. Вес продуктов реакции 75,5 г. Разгонкой как в опыте 1 выделено 29 г (35%) чистого (II) т. кип. $190,1^{\circ}/750$ мм, d_4^{20} 1,3140, n_D^{20} 1,3960; MR найдено 49,95, вычислено 49,96.

Найдено % : С 26,69; 26,62; Н 3,73; 3,53; Cl 26,29; 26,03;
F 26,15; 26,53

$C_6H_{10}SiCl_2F_4O$. Вычислено % : С 26,38; Н 3,69;] Cl 25,97; F 27,82

3. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир γ -гидроксипропилэтилдихлорсилана, $(C_2H_5)(Cl)_2SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$ (III). Условия опыта представлены в табл. 1. Вес продуктов реакции 80 г. Разгонкой как в опыте 1 выделено 54 г (63%) чистого (III) т. кип. $207,2^{\circ}/749$ мм, d_4^{20} 1,2837, n_D^{20} 1,4033; MR найдено 54,63, вычислено 54,46.

Найдено % : С 29,54; 29,43; Н 4,24; 4,36; Cl 25,49; 25,78;
F 25,33; 24,71

$C_7H_{12}SiCl_2F_4O$. Вычислено % : С 29,28; Н 4,21; Cl 24,70; F 26,46

4. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир γ -гидроксипропилпропилдихлорсилана, $(C_3H_7)(Cl)_2SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$ (IV). Условия опыта см. табл. 1. Вес продуктов реакции 70 г. После разгонки под вакуумом выделено 30 г (40%) чистого (IV) т. кип. $101^{\circ}/11$ мм, d_4^{20} 1,2484, n_D^{20} 1,4032; MR найдено 59,29, вычислено 59,21.

Найдено % : Cl 23,51; 23,66; F 24,77; 25,05

$C_8H_{14}SiCl_2F_4O$. Вычислено % : Cl 23,54; F 25,23

5. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир γ -гидроксипропилметилэтилхлорсилана, $(CH_3)(C_2H_5)(Cl)SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$ (V). Условия опыта представлены в табл. 1. Вес продуктов реакции 75 г. Разгонкой как в опыте 1 выделено 37 г (46%) чистого (V) т. кип. $199,0^{\circ}/749$ мм, d_4^{20} 1,1681, n_D^{20} 1,3956; MR найдено 54,82; вычислено 54,83.

Найдено % : Cl 14,30; 14,01; F 27,22; 27,14

$C_8H_{15}SiClF_4O$. Вычислено % : Cl 13,29; F 28,49

6. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир γ -гидроксипропилметилдиэтилсилана, $(CH_3)(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$ (VI). К 30,7 г (0,3 моля) метилдиэтилсилана и 47,5 г (0,3 моля) (Б) было прибавлено 0,2 мл 0,1 М раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте. Реакция началась бурно при комнатной температуре с сильным разогреванием реакционной смеси и с выпадением черного осадка. Колба охлаждалась водой. Реакция протекала в течение 30 мин. Вес продуктов реакции 64 г. Разгонкой как в опыте 1 выделено 22 г (28%) чистого (VI) * т. кип. $196,5^{\circ}/749$ мм, d_4^{20} 1,0422, n_D^{20} 1,3930; MR найдено 59,62, вычислено 59,47.

* В условиях, приведенных в табл. 1, с использованием 1% Pt/C была получена в основном азеотропная смесь из исходных веществ (т. кип. 69°) и только следы продукта присоединения. Когда к 25 г этой азеотропной смеси было добавлено 1 г $C_2H_5SiCl_2H$ и 0,3 г 1% Pt на угле в тех же условиях, удалось получить после разгонки 7,3 г (38%) чистого (VI) т. кип. $195,8^{\circ}/739$ мм, d_4^{20} 1,0412; n_D^{20} 1,3926.

7. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир γ -гидроксипропилтриметилсилана, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (VII). К реагенту Гриньяра, полученному из 13,2 г (0,54 г-ат.) Mg в 150 мл абс. эфира и CH_3Br при энергичном перемешивании по каплям было прибавлено 4 г (0,15 моля) (I). Реакционная смесь нагревалась в течение 4 час. при перемешивании с обратным холодильником. После обработки водой эфирный слой был отделен и вместе с эфирной вытяжкой подсушен над CaCl_2 . Разгонкой как в опыте 1 выделено 20,5 г (58,9%) чистого (VII) т. кип. $56^\circ/746$ мм, d_4^{20} 1,0453, n_D^{20} 1,3732; MR найдено 50,66, вычислено 50,69.

8. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир γ -гидроксипропилдиметилэтилсилана, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (VIII). К реагенту Гриньяра, полученному из 8,8 г (0,36 г-ат.) Mg в 120 мл абс. эфира и CH_3Br , при энергичном перемешивании было прибавлено по каплям 43,1 г (0,15 мол) (III). Реакционная смесь нагревалась в течение 4 час. при перемешивании с обратным холодильником. После обработки водой эфирный слой был отделен и вместе с эфирной вытяжкой подсушен над Na_2CO_3 . Разгонкой как в опыте 1 выделено 25,0 г (67,5%) чистого (VIII) т. кип. $176^\circ/739$ мм, d_4^{20} 1,0402, n_D^{20} 1,3830; MR найдено 55,24, вычислено 55,20.

9. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир γ -гидроксипропилдиметилпропилсилана, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (IX). К реагенту Гриньяра, полученному из 4 г (0,16 г-ат.) Mg в 100 мл абс. эфира и CH_3Br , при энергичном перемешивании было прилито по каплям 23 г (0,073 моля) (IV). Реакционная смесь нагревалась в течение 4 час. при перемешивании с обратным холодильником. После обработки водой эфирный слой был отделен и вместе с эфирной вытяжкой подсушен над Na_2SO_4 . Разгонкой как в опыте 1 выделено 11 г (57,3%) чистого (IX) т. кип. $193^\circ/751$ мм, d_4^{20} 1,0267, n_D^{20} 1,2886; MR найдено 59,92, вычислено 59,95.

10. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир γ -гидроксипропилтриметилсилана, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (VII). К 21 г (0,16 моля) γ -гидроксипропилтриметилсилана было растворено 0,4 г (0,017 г-ат.) Na. Реакционная смесь была помещена в автоклав из нержавеющей стали емкостью 200 мл. В автоклав из баллона под давлением 10 атм. подавался по мере поглощения $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ при комнатной температуре. Реакция в автоклаве встряхивалась. По насыщению продукт реакции был извлечен, промыт водой, высушен над Na_2SO_4 и разогнан на колонке со стеклянной насадкой. Получено 18 г (48,7%) чистого (VII) т. кип. $56^\circ/746$ мм, d_4^{20} 1,0428, n_D^{20} 1,3732; MR найдено 50,78, вычислено 50,68.

11. 1,1,2,2-тетрафторэтиловый эфир β -гидроксипропилтриметилсилана, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (X). В 25 г (0,21 моля) β -гидроксипропилтриметилсилана было растворено 0,53 г Na (0,023 г-ат.) Реакция проводилась в условиях опыта № 10. После разгонки продуктов реакции на колонке со стеклянной насадкой получено 10 г (21,6%) чистого (X) т. кип. $137^\circ/746$ мм, d_4^{20} 1,0427, n_D^{20} 1,3732; MR найдено 50,78, вычислено 50,69.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, ДАН, **121**, 2 (1958). ² I. A. Young, P. Tarrant, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2432 (1949).

Н. И. ПОПОВА и Е. Е. ВЕРМЕЛЬ

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И АКТИВНОСТИ
МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ
ПРОПИЛЕНА И АКРОЛЕИНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 3 X 1958)

При изучении реакций окисления довольно часто приходится наблюдать изменение химического состава катализатора, происходящее в процессе реакции. Г. К. Боресковым ⁽¹⁾ развивается мысль о том, что изменение химических и физических свойств, а следовательно, и активности катализаторов под влиянием реакционной системы, носит общий характер. Он считает, что в результате этого процесса устанавливается некоторый стационарный состав катализатора, который определяется соотношением скоростей связывания или расходования определенного компонента катализатора в результате взаимодействия с реагирующими веществами. Однако химические превращения катализаторов под воздействием реагирующих веществ обнаружены главным образом лишь при изучении процессов каталитического окисления над окисными катализаторами (V_2O_5 , CuO , Cu_2O). При этом для медных катализаторов очень мало изучена взаимосвязь между химическими превращениями катализаторов в процессе реакции и их активностью.

В. А. Комаровым и Н. С. Буревой ⁽²⁾ было исследовано изменение химического состава катализатора, состоящего из окиси и закиси меди, в процессе окисления изопропилового спирта. Авторами показано, что катализатор во время реакции восстанавливается до меди (с примесью закиси меди) причем активность его при этом несколько снижается.

О. В. Исаевым, М. Я. Кушнером и Л. Я. Марголис ⁽³⁾ с помощью рентгено- и электронографического анализов изучены фазовые превращения медных катализаторов при окислении пропилена воздухом. При этом было установлено, что фазовый состав катализатора, независимо от его исходного состояния (чистые CuO , Cu_2O или Cu), изменяется до системы $Cu_2O + Cu$ или $CuO + Cu_2O + Cu$. Авторы предполагают, что активность катализатора зависит от степени его восстановления до закиси меди и меди. Однако экспериментальных данных, подтверждающих это положение, в работе не приводится.

Авторами настоящей работы совместно с Р. Н. Струковой ⁽⁴⁾ было показано, что активность и стабильность окисномедного катализатора в реакции окисления пропилена сильно зависят от состава окисляемой смеси газов.

Интересно было установить, насколько это явление связано с химическими превращениями катализатора под влиянием воздействия реагирующих газов на контакт.

Следует отметить, что с помощью рентгено- и электронографических методов можно исследовать изменения химического состава медных катализаторов только качественно и лишь для катализаторов с высоким содержанием окиси меди на носителях. Между тем, Н. И. Поповой, В. И. Беляевым и Р. Н. Струковой ⁽⁵⁾ показано, что такие катализаторы мало активны в реакции окисления пропилена в акролеин. Наиболее активными в данной

условиях оказались катализаторы с содержанием 1—1,5% окиси меди на карбиде кремния. Вследствие этого интересно было изучить химические превращения у катализаторов с различным содержанием окиси меди на носителе с помощью химических методов, дающих возможность проследить не только качественные, но и количественные изменения химического состава катализаторов.

С этой целью по методикам, описанным в литературе ^(3, 5, 6), были приготовлены катализаторы, содержащие CuO, Cu₂O и Cu, нанесенные на карбид кремния в концентрациях, соответствующих в пересчете на окись меди 1,5; 3,0 и 5,0 вес.%. Опыты окисления пропилена проводились в стеклянном U-образном реакторе по методике, описанной в наших предыдущих сообщениях ^(4, 5). Температура в зоне реактора поддерживалась при 368--370°, и так как слой катализатора был невелик (30 мм), то перепад температуры вдоль слоя катализатора не превышал 2—3°. Время контакта во

Таблица 1

Изменение химического состава медных катализаторов в процессе окисления пропилена

№ опыта	Объемн. отнош. C ₃ H ₄ : O ₂	Концентр. меди на карбиде кремния (в пересчете на CuO в вес. %)	Состав катализатора (в пересчете на медь в вес. %)						Количество пропилена, превратившегося за 1 час на 1 л катализатора (в молях)		
			до опыта			после опыта					
			CuO	Cu ₂ O	Cu	CuO	Cu ₂ O	Cu	в карбо- нильные соедине- ния	в акроле- ин	в CO ₂
1	7,5 : 1	1,5	4,6	4,6	90,8	74,3	22,9	2,8	1,7	—	—
2	7,5 : 1	1,5	0,0	100,0	0,0	69,5	30,5	0,0	1,8	1,0	0,6
3	7,5 : 1	1,5	93,7	6,3	0,0	69,8	30,2	0,0	—	—	—
4*	7,5 : 1	1,5	0,0	100,0	0,0	78,0	21,5	0,5	2,6	2,0	0,5
5	4,0 : 1	1,5	58,3	22,7	18,0	73,2	26,8	0,0	2,4	—	—
6	4,0 : 1	1,5	0,0	100,0	0,0	67,5	32,5	0,0	2,2	1,0	2,0
7	30,0 : 1	1,5	0,0	100,0	0,0	73,6	26,4	0,0	1,4	—	0,1
8	30 : 1	3,0	0,0	100,0	0,0	70,1	5,4	24,5	1,0	—	—
9	30 : 1	5,0	0,0	100,0	0,0	49,0	12,2	38,8	0,3	—	0,3
10	30 : 1	1,5+3,5% Ag	0,0	100,0	0,0	—	—	—	0,5	0,25	—
11	7,5 : 1	5,0	0,0	100,0	0,0	65,5	9,2	25,3	1,2	—	1,3
12	7,5 : 1	1,5+3,5% Ag	0,0	100,0	0,0	—	—	—	1,5	0,31	—
13	7,5 : 1	1,5 (на Al ₂ O ₃)	0,0	100,0	0,0	—	—	—	0,1	—	1,4
14	7,5 : 1	1,5+1% Al ₂ O ₃ (на карбиде крем- ния)	0,0	100,0	0,0	—	—	—	0,7	—	1,3

* В опыте № 4 время контактирования 8 час.

всех опытах 2 сек. Контактное время проводилось в течение часа, после чего каталитическая трубка охлаждалась в токе азота (содержание кислорода в азоте 0,02% по объему), и катализатор анализировался по Н. А. Тананаеву ⁽⁷⁾ на содержание CuO, Cu₂O и Cu. Определение акролеина производилось бромид-броматным методом. Химический состав катализатора выражался в весовых процентах одновалентной, двухвалентной и металлической меди от общего количества меди на носителе.

Результаты опытов представлены в табл. 1. Как видно из нее, для катализаторов, концентрация меди в которых соответствует 1,5% CuO на карбиде кремния, независимо от исходного фазового состава, в результате взаимодействия системы катализатор — пропилен — кислород через час устанавливается близкий химический состав (около 70% Cu₂O и около 30% CuO).

Интересно, что соотношение окислов одно- и двухвалентной меди для данного катализатора сравнительно мало зависит от состава реагирующей

газовой смеси. Вместе с тем, как видно из табл. 1, количество пропилена, превращенного на катализаторе за час в карбонильные соединения, во всех опытах разное и сильно зависит от состава исходной газовой смеси. В то же время, количества акролеина, полученного на катализаторе за то же время в тех же опытах, близки. По-видимому, это явление может быть объяснено тем, что образование других карбонильных соединений, кроме акролеина, происходит главным образом на окиси меди, а, возможно, частично и в объеме. Кроме того, помимо образования карбонильных соединений, на катализаторе могут идти реакции окисления пропилена до CO_2 и H_2O . Поэтому в данном случае не существует соответствия между изменением химического состава катализатора под влиянием реагирующих газов и его активностью. С другой стороны, влияние состава реагирующей газо-

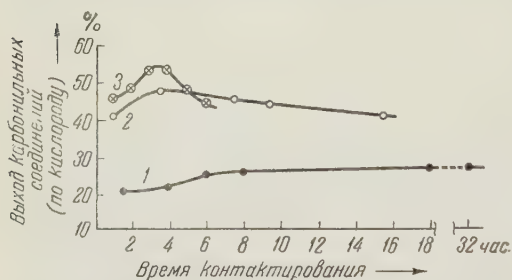


Рис. 1. Зависимость активности медных катализаторов от времени контактирования. Условия см. табл. 1: для кривой 1 — опыт № 2, для кривой 2 — опыт № 7, для кривой 3 — опыт № 8

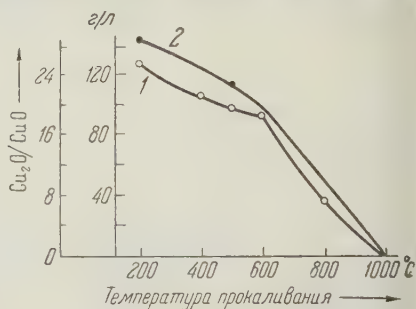


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания катализатора на его свойства. 1 — изменение активности катализатора, 2 — изменение химического состава (условия см. табл. 1, опыт № 2)

вой смеси очень сильно сказывается на стабильности катализатора (см. рис. 1). При соотношении в смеси пропилена и кислорода 7,5 : 1 по мере увеличения времени контактирования (см. табл. 1, опыт № 4) в течение первых 8—10 час. содержание закиси меди в катализаторе повышается (возможно, за счет превращения окиси меди в закись меди не только на поверхности гранул катализатора, но и внутри их), и соответственно увеличивается количество пропилена, превратившегося в карбонильные соединения, и особенно в акролеин. После этого катализатор долгое время работает стабильно (см. рис. 1, 1).

В случае же окисления смеси, содержащей небольшое количество кислорода (отношение пропилена к кислороду 30 : 1), процесс восстановления катализатора идет быстрее и катализатор работает менее стабильно, возможно за счет дальнейшего постепенного превращения закиси меди в медь (см. рис. 1, 2).

Состав катализатора после опытов зависит не только от времени контактирования, но, как видно из табл. 1 (см. опыты №№ 7—9 и 11), и от концентрации окислов меди на носителе, а также от природы носителя (см. опыты №№ 10, 12—14). Катализаторы с содержанием 3—5% окиси меди на карбиде кремния в процессе взаимодействия с реакционной средой изменяют свой химический состав до системы $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$. При этом появление металлической меди в составе катализатора резко снижает выход карбонильных соединений. Аналогично влияет на активность катализатора введение в его состав серебра или окиси алюминия. Из-за быстрого восстановления закиси меди до меди влияние состава реагирующих газов для катализаторов с большой концентрацией окиси меди на карбиде кремния (см. рис. 1, 3) проявляется особенно резко. С этим явлением связана также дезактивация медного катализатора при окислении пропилена, содержащего примесь изопропилового спирта, так как, по данным В. А. Комарова

и Н. С. Буревой⁽²⁾, при окислении изопропилового спирта на окисномедных катализаторах последние восстанавливаются до меди.

Вторая причина дезактивации катализаторов — спекание окиси меди. При этом теряется ее способность восстанавливаться до закиси меди. Это явление наблюдалось при исследовании активности окисномедных катализаторов на носителях, прокаленных при различных температурах (см. рис. 2). Поэтому следует избегать местных перегревов катализатора.

Третьей причиной дезактивации изучаемых катализаторов является, по-видимому, полимеризация акролеина на их поверхности. Активность катализаторов легко восстанавливается при проведении над ними смеси, богатой кислородом, так как в этом случае металлическая медь легко окисляется до CuO , а полимеры сгорают.

Таким образом, активность и стабильность медного катализатора в значительной степени зависят от изменений его химического состава, происходящих в процессе взаимодействия катализатора с реакционной средой.

Восточно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступило
25 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, Сборн. Гетерогенный катализ в химической промышленности, М., 1955, стр. 5. ² В. А. Комаров, Н. С. Буревая, Уч. зап. ЛГУ, **211**, в. 15, 188 (1957). ³ О. В. Исаев, М. Я. Кушнеров, Л. Я. Марголис, ДАН, **119**, 104, (1958). ⁴ Н. И. Попова, Р. Н. Стукова, Е. Е. Вермель, ДАН, **117**, 1000 (1957). ⁵ Н. И. Попова, В. И. Беляев, Р. Н. Стукова, Изв. восточн. фил. АН СССР, **1**, 40 (1957). ⁶ Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, М., 1955, стр. 347. ⁷ Н. А. Тананаев, Журн. анал. хим., **2**, 253 (1947).

Академик Викт. И. СПИЦЫН и А. Ф. КУЗИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕСОМЫХ КОЛИЧЕСТВ ТЕХНЕЦИЯ

Данная работа посвящена получению химически чистых соединений технеция — его гептасульфида и пертехната аммония. Исследовались адсорбционные спектры пертехнат-иона, проведен весовой анализ гептасульфида и измерена абсолютная активность выделенных препаратов технеция.

Исходным продуктом для извлечения технеция служил молибденовый ангидрид, длительно облученный тепловыми нейтронами, плотность потока которых составляла $2,5 \cdot 10^{13}/\text{см}^2\text{сек}$. Технеций был выделен из раствора молибдата аммония адсорбционным методом на труднорастворимых кристаллических осадках магнийаммонийфосфата и гидрофосфата магния ⁽¹⁾. Дальнейшее извлечение технеция основывалось на том его свойстве, что в восстановленном состоянии технеций не поглощается осадками фосфатов. Магнийаммонийфосфат растворялся в 6 N HCl и в раствор пропусклся длительное время сероводород. При этом технеций восстанавливался до четырехвалентного и частично до двухвалентного состояния. В раствор добавлялся NH_4OH . Выделенный осадок фосфата магния уже не захватывал технеция. Выпариванием раствора досуха и нагреванием удалялись летучие хлориды. Остаток, содержащий технеций, растворялся в азотной кислоте и при pH 2 пропусклся через хроматографическую колонку с катионитом КУ-2. Технеций в анионной форме собирался в фильтрате.

Необходимо отметить, что гептасульфид — важное соединение в обычной очистительной схеме технеция. Он является основным стандартом при проведении анализов и определении периода полураспада технеция. Поэтому в нашей работе процесс концентрирования технеция заканчивался выделением гептасульфида.

Фильтрат после операции хроматографирования выпаривался. Остаток представлял собою белый, слегка розоватый рыхлый порошок, в основном состоявший из нитрата аммония и соединений восстановленного технеция. Его вес составлял 56 мг. Нитрат аммония удалялся нагреванием препарата до 180° в кварцевой лодочке, помещенной в трубчатую микроэлектродную печь. Остаток обрабатывался минимальным количеством (2—3 капли) раствора перекиси водорода и аммиака, высушивался при температуре 40—50° и взвешивался. На этом этапе вес составил 14 мг. Указанный остаток растворялся в 4 N HCl, и жидкость фильтровалась через стеклянный микрофильтр. Объем полученного фильтрата был равен 4 мл. Измерение абсолютной активности этого раствора (см. ниже) дало величину, соответствующую 0,918 мг технеция. В такой раствор пропусклся ток сероводорода. Выпавший черно-коричневый осадок отцентрифугировался с помощью ручной микроцентрифуги, в которую помещались специальные пробирки размером 4 × 15 мм. Отцентрифугированный осадок переносился в кварцевый микроэкстрактор, где сульфид технеция экстрагировался сероуглеродом порциями по 1 мл и собирался в приемник. Затем сероуглерод удалялся выпариванием на воздухе, и препарат высушивался при температуре 110°.

Собранный очищенный сульфид технеция был исследован на присутствие радиохимических примесей методом поглощения излучения в алюминии. Как показывает кривая поглощения (рис. 1), посторонние радиоактивные примеси отсутствуют и энергия излучения препарата соответствует литературным данным ⁽²⁾. Вес такого препарата составлял 2,987 мг. Большая часть полученного препарата была использована для его весового анализа, и только незначительная доля порядка 0,05 мг потребовалась для спектрофотометрического анализа и примерно 0,36 мг для измерения абсолютной активности препарата.

Весовой анализ гептасульфида технеция проведен по методике, описанной в ⁽³⁾. Для этого использовались методы работы с малыми количествами вещества.

Очищенный препарат технеция в виде сульфида был обработан минимальным количеством перекиси водорода и аммиака и осторожно высушен при температуре 40÷50°, после чего растворен в 6 мл 0,1 N HCl. Все количество раствора разделено на три пробы, для которых вес сульфида технеция соответствовал 0,679;

0,639 и 0,966 мг. Раствор

каждой такой пробы, раз-

веденный до 5 мл, был

нагрет микрогорелкой и в

него добавлен 1% раствор

BaCl_2 (осаждение проводи-

лось при нагревании на

водяной бане). Выпавший

осадок BaSO_4 , отфильтро-

ванный с помощью плати-

нового микроигля Гуча,

промывался горячей водой

капель серной кислоты

затем вновь водой. Вы-

сушенный, прокаленный

осадок BaSO_4 взвешивал-

ся на микровесах ВМ-20.

Далее рассчитывалось обычным образом содержание серы в каждой про-

бе, а по количеству серы — содержание технеция. Результаты анализов

приведены в табл. 1.

Весовой анализ гептасульфида технеция контролировался путем сопоставления его с результатами радиометрического анализа. Вес технеция

становился посредством измерения абсолютной активности препарата.

Измерение было проведено параллельно с весовым анализом.

Абсолютная активность выделенного препарата технеция рассчитывалась по обычной формуле

$$a = \frac{I}{3,71 \cdot 10^4 \cdot 60 p k q s \omega} \mu \text{Cu},$$

где a — абсолютная активность препарата в микроюри; I — наблюдаемая активность в имп/мин; p — число β -частиц, приходящихся на один акт распада; k — коэффициент, учитывающий поглощение β -частиц в стенке счетчика и в слое воздуха; s — коэффициент, учитывающий поглощение β -частиц в препаратах; q — коэффициент отражения от подложки; ω — поправка на геометрию, которая вычислялась по формуле $\omega = 0,5(1 - \cos \alpha)$,

где $\cos \alpha = \frac{h}{(h^2 + r^2)^{1/2}}$; h — расстояние от препарата до нити счетчика;

r — радиус окна счетчика.

Измерение проводилось на торцовом счетчике с толщиной слюдяного окна 1,8 мг/см². Препарат, нанесенный на тонкую плексигласовую пленку толщиной в десятые доли микрона, располагался на расстоянии 1 см от

Таблица 1

Анализ гептасульфида технеция

№№ проб	Навеска, мг	Получено BaSO_4 , мг	Найдено S		Вычислено Tc (по разности)	
			мг	%	мг	%
1	0,679	2,973	0,407	59,94	0,272	40,06
2	0,639	2,302	0,315	49,28	0,324	50,72
3	0,966	3,754	0,514	53,21	0,452	46,79
Сумма	2,284		1,236		1,048	
Среднее				54,14		45,86
Вычислено для Tc_2S_7				53,13		46,87

нити счетчика. Подставка счетчика была изготовлена из плексигласа для уменьшения отражения β -частиц. Измеренные в указанных условиях коэффициенты q и s равны 1. Диаметр измеряемого образца составлял половину радиуса окна счетчика, т. е. 0,5 см. Отсюда $\cos \alpha = \frac{h}{(h^2 + r^2)^{1/2}} = 0,7$, $\omega = 0,5(1 - \cos \alpha) = 0,15$. Коэффициент $p = 1$, коэффициент $k = 0,7$. Наблюденная активность составила $I = 0,37 \cdot 10^6$ имп/мин. На основе этих данных суммарная абсолютная активность трех образцов технеция, взятых для весового анализа (см. табл. 1), составляла $a = \frac{0,37 \cdot 10^6}{3,71 \cdot 10^4 \cdot 60 \cdot 0,7 \cdot 0,15} = 15,3 \mu\text{Cu}$, что соответствует 0,918 мг металлического технеция, принимая его удельную активность равной $20 \mu\text{Cu}/\text{мг}$.

Расхождение результатов радиометрического и весового анализов составляет 5,4%.

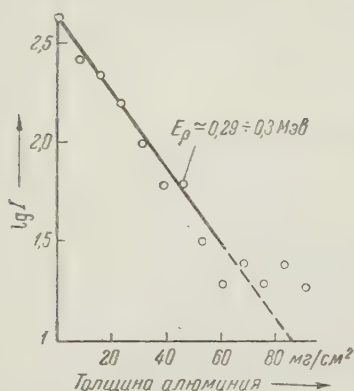


Рис. 1. Кривая поглощения излучения технеция алюминием

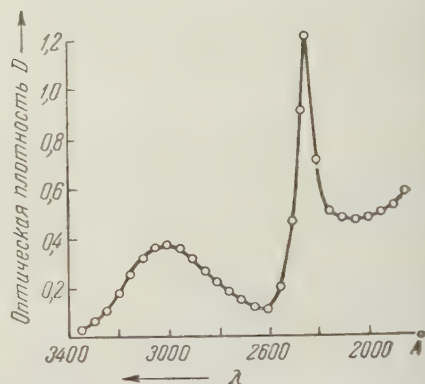


Рис. 2. Спектр поглощения водного раствора пертехната

Спектрофотометрическое исследование пертехната аммония проводилось на спектрофотометре СФ-4. Применялись кварцевые призматические кюветы длиной 1 см. Спектры поглощения растворов изучались в интервале длин волн 2100—3400 Å с интервалом 50 Å при различной ширине щели от 0,333 до 0,092 мм с постоянной чувствительностью. В качестве источника света применялась водородная лампа.

Исследовался водный раствор пертехната аммония. Концентрация технеция в пробе определялась радиометрически и составляла $2,9 \cdot 10^{-4}$ л (примерно 400 имп/мин).

Кривая поглощения, изображенная на рис. 2, подобна кривым, полученным другими исследователями (^{3,4}). Однако найденный нами максимум 2450 Å находится примерно на 20 Å ближе к коротковолновой части. Значение молярного коэффициента экстинкции в нашем случае составляло $E = \frac{D}{C} = \frac{1,276}{0,00029} = 4407$. В литературе указывается величина молярного коэффициента экстинкции 4000 при максимуме кривой поглощения 2470 Å. Наблюдаемое незначительное расхождение с литературными данными можно объяснить тем, что измерения проводились на различных моделях спектрофотометров, имеющих разную разрешающую способность.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
25 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Викт. И. Спицын, А. Ф. Кузина, Атомная энергия, 5, 141 (1952).
- ² Г. Сиборг, Н. Перлман, Дж. Холлендер, Таблицы изотопов, ИЛ, 1952.
- ³ L. Rulfs, W. Wayne-Meinke, J. Am. Chem. Soc., 74, 235 (1952).
- ⁴ G. E. Boye, J. W. Cobble, C. M. Nelson, W. T. Smith, J. Am. Chem. Soc., 74, 556 (1952).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. З. ШАРФ

О СВЯЗИ МЕЖДУ КИСЛОЙ ПРИРОДОЙ ТРЕХЗАМЕЩЕННОГО
ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТЬЮ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА

(Представлено академиком А. А. Баландиным 2 IX 1958)

В ряде предыдущих работ была установлена высокая активность трехзамещенного фосфата кальция в реакциях дегидратации ⁽¹⁾, гидратации ⁽²⁾ и парофазного гидролиза галоидобензолов ⁽³⁾. Предположено, что активность фосфата в этих реакциях обусловлена его кислой природой. Если это верно, то в присутствии оснований каталитическая активность фосфата должна снижаться. С целью проверки этих представлений в настоящей работе изучались реакции гидролиза простых виниловых эфиров на трехзамещенном фосфате кальция и его дезактивирование основаниями — аминами и едкой щелочью. Выбор этой реакции обусловлен тем, что гидролиз простых виниловых эфиров (в жидкой фазе) сильно катализируется кислотами, но не ускоряется основаниями. Гидролиз алкилвиниловых эфиров в паровой фазе ускоряется алюмосиликатом, окисью серебра ⁽⁴⁾ и двуокисью вольфрама на окиси алюминия ⁽⁵⁾.

Опыты проводились на установке проточного типа ⁽²⁾. Катализатор был приготовлен из хлористого кальция и диаммонийфосфата. Реакционная трубка — пирексовая, объем катализатора 5 мл, размер зерна 2 × 3 мм. Все опыты были проведены на одной и той же порции катализатора. После каждого опыта, продолжавшегося примерно 1 час, катализатор регенерировался обработкой воздухом при 400° в течение 2 час. Эфир и вода при помощи двух автоматических дозаторов равномерно подавались через испаритель на катализатор, а амин — в смеси с эфиром или с водой. Скорости пропускания аминов, эфиров и воды рассчитывались в молях на литр катализатора в час. В опытах с винилфениловым и винил-2, 4-дихлорфениловым эфирами катализатор помещался в склянку, соединенную с обратным холодильником, и в струе азота при кипячении отгонялся ацетальдегид, который поглощался водой. Затем к катализату добавлялся водный раствор гидроокиси натрия, и смесь трехкратно обрабатывалась *n*-гептаном с целью извлечения непрореагировавшего эфира.

Содержание ацетальдегида (ацетона) в продуктах реакции определялось оксимным методом, фенола — бромометрически, непрореагировавшего эфира — по расходу водорода на его гидрирование на скелетном никеле при 20°. В опытах с α -метилвиниларилловыми эфирами при определении ацетона вносилась поправка на неполноту его оксимирования ⁽⁶⁾. В опытах с винил-*n*-бутиловым эфиром и с 4, 5-дигидросильваном содержание ацетальдегида и ацетопропилового спирта в катализате определялось оксимированием в щелочной среде ⁽⁷⁾.

Константы гидролизующих соединений, условия и результаты опытов приведены в табл. 1, из которой видно, что на фосфатном катализаторе гидролиз протекает с большой скоростью при относительно невысоких температурах. Винил-*n*-бутиловый, α -метилвинилфениловый, α -метилвинил-*m*-крезиловый эфиры и 4, 5-дигидросильван при 160° гидролизуются почти количественно, а винилфениловый и винил-2, 4-дихлорфениловый эфиры — на 65 и 77%, соответственно. В отсутствие же катализатора, например, винил-*n*-бутиловый эфир и при более высокой температуре (220°) гидролизуются лишь на 3% (опыт № 21). В опытах с винилфениловым и винил-2, 4-дихлорфениловым эфирами выход фенола обычно выше выхода ацеталь-

№ опыта	Гидролизующий эфир (т. кип.; n_D^{20} , d_4^{20})	Условия опытов				Выход, %	
		тем., °C	мол. отнош. вода : эфир	скорость пропуск. смеси воды с эфиром, мол/л	скорость пропуск. триэтиламина, мол/л	фенолов	ацетальдегида
1	Винилфениловый (154—155°; 1,5226; 0,9772)	160	12 : 1	68	0	65,0	59
2		160	12 : 1	68	0,205	40,5	18
3		160	12 : 1	68	0,411	23,4	9
4		160	12 : 1	68	0,904	8,8	4
5		160	12 : 1	68	1,970	3,5	1
6		160	12 : 1	68	2,400 ¹	36,4	23
7	Винил-2,4-дихлорфениловый (85—87°/7 мм; 1,5568; 1,2828)	160	14,5 : 1	68	0	77,0	62
8		160	14,5 : 1	68	0,205	34,0	16
9		160	14,5 : 1	68	0,307	16,1	9
10		160	14,5 : 1	68	0,411	11,0	5
11		160	14,5 : 1	68	0,614	7,6	3
12		160	14,5 : 1	68	2,400 ¹	41,0	29
12а		160	14,5 : 1	68	0	3,3	1
12б		160	14,5 : 1	68	0	82,5	71
13	α-Метилвинилфениловый (61°/18 мм; 1,5050; 0,9551)	160	14 : 1	68		96,0	98 ³
14	α-Метилвинил-м-крезиловый (79°/10 мм; 1,5051; 0,9444)	160	15 : 1	67			97 ³
15	Винил-н-бутиловый (93—94°; 1,4638; 0,7790)	94	6,8 : 1	115			10
16		140	6,8 : 1	115			95
17		160	1 : 1	115			38
18		160	2 : 1	115			62
19		160	6,8 : 1	115			97
20		200	6,8 : 1	115			91
21 ⁴		220	6,8 : 1	115			3
22		300	6,8 : 1	115			84
23	4,5-дигидросильван (79—80°; 1,4297; 0,9039)	160	9,2 : 1	66			98 ²

¹ Пиридин. ² Ацетопропиловый спирт. ³ Ацетон. ⁴ Опыт в отсутствие катализатора.

дегида. Вероятно, последний в условиях процесса претерпевает частично конденсацию. Этим же можно объяснить снижение выхода ацетальдегида из винил-н-бутилового эфира при температурах выше 160°. В опытах №№ 1—5 кроме фенола и ацетальдегида определялось и содержание непрореагировавшего эфира в катализате. Присутствие триэтиламина не мешало определению эфира, а пиридин полностью дезактивировал никелевый катализатор гидрирования. Количества эфира в этих опытах составили соответственно: 29,0; 55,7; 75,1; 89,3 и 93,4%. Таким образом, сумма фенола и непрореагировавшего эфира достигает 94,0—98,3%.

Наибольший интерес представляют результаты опытов №№ 1—12, в которых изучалось влияние оснований на активность катализатора. В присутствии триэтиламина степень гидролиза виниларилловых эфиров резко снижается. В присутствии больших количеств триэтиламина гидролиз эфиров почти полностью приостанавливается. По-видимому, адсорбированный на катализаторе триэтиламин в процессе реакции непрерывно десорбируется и уносится потоком водяных паров. Это подтверждается тем, что при обработке сильно дезактивированного триэтиламином ката-

затора (после опыта № 5) парами воды (5,7 мл воды в час при 160° в течение 2 час.) его активность полностью восстанавливалась, что свидетельствует о полной десорбции амина. Следовательно, лишь часть амина удерживается на катализаторе, и тем бо́льшая, чем выше его концентрация в сфере реакции.

На рис. 1 показана зависимость логарифма степени гидролиза ($\lg m$) триэтилэфиров (считая по выходу фенолов) от количества пропущенного триэтиламина. Из кривых следует, что между активностью катализатора и количеством введенного в сферу реакции триэтиламина имеется экспоненциальная зависимость. Аналогичная зависимость наблюдалась в работе (8), в которой изучалось отравление органическими основаниями алюмосиликатного катализатора в реакциях крекинга углеводородов. Однако, как видно из рис. 1, дальнейшее увеличение количества пропускаемого над катализатором триэтиламина ($>0,4$ мол/л·час в реакции с винил-2,4-дихлорфениловым эфиром и $0,6$ мол/л·час в опытах с нилфениловым эфиром) оказывает значительно меньшее дезактивирующее действие. Вероятно, при таких концентрациях достигается уже значительное насыщение поверхности катализатора триэтиламином.

Интересно, что дезактивирующее действие значительно менее сильного основания, пиридина, оказалось весьма слабым в сравнении с триэтиламином (опыты №№ 6 и 12). Это свидетельствует о том, что отравляющее действие триэтиламина связано с его основными свойствами.

Естественным было ожидать, что катализатор может быть дезактивирован и минеральным основанием. Действительно, после нанесения на катализатор (3,15 г) гидроокиси калия (0,0581 г) катализатор почти полностью дезактивировался (опыт № 12а). С целью восстановления его активности катализатор был обработан водным раствором 50%-ной уксусной кислоты, промыт водой и затем подвергнут регенерации с целью удаления остаточной уксусной кислоты. Из опыта № 12б видно, что активность катализатора полностью восстановилась.

Таким образом, результат нашей работы показывает, что трехзамещенный фосфат кальция проявляет высокую каталитическую активность в реакции гидролиза простых виниловых эфиров.

В присутствии оснований активность катализатора резко снижается, гидролиз эфира может быть почти полностью приостановлен. Эти факты подтверждают предположение о кислой природе фосфатного катализатора.

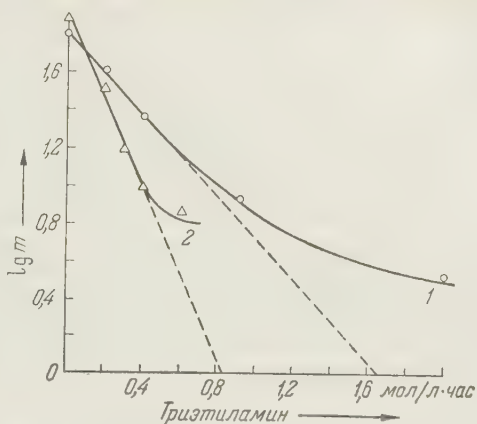


Рис. 1. Дезактивирование фосфатного катализатора триэтиламином в реакциях гидролиза винилфенилового (1) и винил-2,4-дихлорфенилового (2) эфиров

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Л. Х. Фрейдлин, А. М. Левит, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 625; 1952, 3.
- 2 Л. Х. Фрейдлин, В. З. Шарф, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, стр. 1264.
- 3 Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Г. А. Фридман, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 145, 1328.
- 4 Ам. пат. 2662919, Chem. Abstr., 49, 367 с (1955).
- 5 Ам. пат. 2533172, Chem. Abstr., 45, 3407 f (1951).
- 6 М. Morasco, Ind. and. Eng. Chem., 18, 701 (1926).
- 7 А. Н. Behnett, Analyst, 34, 14 (1909); А. Н. Behnett, F. K. Donavan, Analyst, 47, 148 (1922); G. Vayonel, P. Anziani, Bull. Soc. Chim. France, (5), 2026 (1937).
- 8 G. A. Mills, E. R. Boedeker, A. G. Oblad, J. Am. Chem. Soc., 72, 1554 (1950).

Н. А. АЛЕЙНИКОВ и А. М. МАКАРОВА

ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЫЛ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 X 1958)

Изучение состава и свойств металлических мыл, полученных в разбавленных водных растворах, может иметь существенное значение для объяснения изменения свойств поверхности частиц минералов при их флотации⁽¹⁾, обращения фаз в эмульсиях, устойчивости эмульсий и пен, флокуляции, ионного обмена и других явлений, протекающих в дисперсных системах.

А. А. Трапезников⁽²⁾, рассматривая кристаллы насыщенных жирных кислот как объекты ионного обмена, показал, что значения величин обмена H^+ на Cu^{2+} в зависимости от pH реакционного раствора изменяются через максимум (pH $\sim 4,75$). Такой же характер изменения наблюдался в вязкостных свойствах Al-мыл нафтеновых кислот⁽³⁾. При проведении аналогии в свойствах пленок металлических мыл, образованных на поверхности водных растворов и на поверхности минералов, были определены^(4,5) относительно низкие значения pH растворов, при которых возникает взаимодействие поливалентного катиона с пленкой пальмитиновой или миристиновой кислоты. Характерным являлось изменение в пленке величины площади, приходящейся по расчету на одну молекулу, в зависимости от pH; оно также проходило через максимум в кислой области (катионы Al, Sg, Cu)* с образованием в этой области «твердых» пленок⁽⁵⁾.

Такого рода изменения, несомненно, связаны с переменным составом образующихся мыл.

Образование металлических мыл поливалентных катионов в зависимости от pH водного раствора можно представить как процесс одновременного образования «кислых» и «основных» мыл. Первые мыла образуются в условиях малого по величине гидролитического распада соли поливалентного катиона, и их состав с уменьшением pH изменяется от мыл полного стехиометрического замещения до их молекулярного распада через мыла с различным по величине внедрением H^+ в их мицеллы или полимерные комплексы. Здесь можно предположить, наряду с ионным обменом, и молекулярный механизм, связанный с адсорбцией пальмитиновой кислоты на мицеллах «основных» мыл с последующим химическим превращением.

Гидролитически образующиеся основные соли (в том числе комплексные катионы) легко образуют «основные» мыла, и состав их с увеличением pH будет изменяться от химически неполных по замещению пальмитиновой кислотой мыл до хемосорбционных соединений щелочного мыла с гидратом окиси катиона и с различной по величине адсорбцией OH. Первые мыла будут обладать свойствами катионитов, вторые — анионитов. Очевидно, что с повышением pH реакционного раствора количество образующихся «кислых» мыл будет изменяться через максимум, а количество «основных» — непрерывно возрастать. Изучение кинетики гидролиза разбавле-

* Для Fe не было обнаружено.

ых растворов солей и влияние его на механизм образования и состав металлических мыл имеет существенное значение, что в настоящей работе специально не изучалось.

Для подтверждения общей схемы образования металлических мыл были изучены Fe^{2+} - и Fe^{3+} -пальмитаты. Способ образования мыл из реагирующих растворов может моделировать процессы, происходящие в присутствии этих мыл. В нашем случае было важно производить добавление раствора пальмитата натрия с различным содержанием свободной NaOH в раствор пероксидной соли железа с различным содержанием свободной H_2SO_4 . Такая концентрация реагирующего раствора по пальмитату натрия была равна $3,9 \cdot 10^{-3}$ мол/л, и при температуре $44-45^\circ$ этот раствор характеризовался небольшой коллоидностью. В нагретый до этой температуры раствор соли железа (FeSO_4 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) добавлялся при той же температуре раствор пальмитата натрия приблизительно равного объема в количестве, необходимом для полного стехиометрического обмена. После сливания растворов смесь перемешивалась в течение 5 мин. при той же температуре, а затем определялось pH при 20° , после чего реакционная смесь подвергалась экстракции этиловым эфиром. В экстракт переходили наиболее

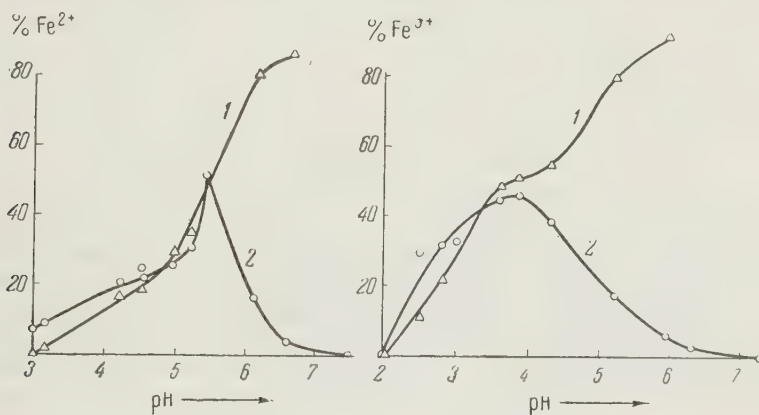


Рис. 1. Распределение Fe^{2+} и Fe^{3+} в мылах пальмитиновой кислоты в зависимости от pH. 1 — основные мыла, 2 — кислые мыла

гидрофобные соединения: «кислые» мыла, часть «основных» мыл с наибольшим содержанием в них пальмитиновой кислоты и свободная пальмитиновая кислота, если она присутствовала в растворе. Нерастворимыми в эфире оставались типичные «основные» мыла. Определение общего количества железа в выделенных продуктах давало его распределение по двум типам мыл и указывало на их относительное количество. Воспроизведение количественных результатов указывало на достижение некоторого равновесия в реакциях.

Общий характер изменения состава мыл в зависимости от pH хорошо экспериментально совпадает с предполагаемым (рис. 1). Для соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, более гидролизующейся, чем FeSO_4 , максимум образования «кислых» мыл смещен в область меньших значений pH.

Для определения состава «кислых» мыл, полученных в кислых средах, из продуктов реакции диоксаном удалялась свободная пальмитиновая кислота, а в остатке определялись связанная пальмитиновая кислота и железо. Отношение эквивалентов пальмитиновой кислоты и железа находилось в пределах от 0,44 до 1,0. Для типичных «основных» мыл то же отношение было около 0,06.

С увеличением pH стабильность «основных» мыл в растворе возрастает. При pH 10—11, наряду с высаливанием пальмитата натрия, наблюдается

образование высокостабильного золя. При взбалтывании водных растворов с воздухом «кислые» мыла легко флокулируют с образованием флотирующихся в пену хлопьев, аналогично наблюдаемой поверхностной коагуляции в коллоидных растворах ⁽⁶⁾; «основные» мыла обладали меньшей способностью к флокуляции.

На основании обнаруженных свойств мыл железа можно допустить, что флотация природных железных окислов (гематита и магнетита) карбонатами осуществляется за счет образования на поверхности частиц аналогичных соединений. При значениях $pH < 6$ флотация железных окислов эффективно протекает преимущественно за счет поверхностных соединений типа «кислых» мыл, удерживающих в своем составе молекулы карбоновой кислоты. Кинетика образования флотационных агрегатов из частиц и пузырьков воздуха является в этом случае высокой, что так же подтверждается большим числом рецептурных рекомендаций по флотации железных окислов при низких значениях pH. При значениях $pH > 7$ протекает флотация железных окислов поверхностных соединений, преимущественно состоящих из «основных» мыл и хемосорбционных соединений, с более замедленным образованием агрегатов.

Выражаем глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру и А. Б. Тауману за интерес к работе и ценные советы.

Кольский филиал им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
30 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Е. Липец, ЖФХ, **16**, 59 (1942). ² А. А. Трапезников, ДАН, **11**, № 6, 1280 (1957). ³ Г. В. Белугина, А. А. Трапезников, Колл. журн., **20**, в. 1, 3 (1958). ⁴ А. А. Трапезников, ЖФХ, **12**, 583 (1938); **13**, 406 (1939); ДАН, **47**, 349 (1945). ⁵ G. A. Wolstenholme, I. H. Schulman, Trans. Farad. Soc., **46**, 475 (1950); **47**, 788 (1951); I. H. Schulman, T. D. Smith, Recent Developments in Mineral Dressing, London, 1953, p. 393; H. Kimizuka, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 123 (1956). ⁶ С. Г. Мокрушин, Тр. III Всесоюзн. конфер. коллоидной химии, 1956, стр. 357; H. Freundlich, S. Loebman, Kolloidchem. Beihefte, **28**, 391 (1929).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Л. ВИДОВИЧ, Д. И. ЛЕЙКИС и Б. Н. КАБАНОВ

АНОДНАЯ ПАССИВАЦИЯ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

[(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 1 X 1958)]

Анодное окисление серебра в растворах щелочи происходит, как известно ⁽¹⁾, в две стадии — сначала образуется Ag_2O , а затем при более высоком потенциале идет образование AgO из Ag_2O . Указанный процесс окисления серебра происходит не до израсходования серебра, а прекращается в некоторый момент в результате пассивации металла.

В настоящей работе исследовался процесс пассивации серебра в растворах КОН в интервале концентраций от 0,01 до 10 *N*. Работа проводилась методом измерения емкостной и омической составляющих импеданса электрода при постоянной плотности тока или при постоянном потенциале. Измерения импеданса проводились компенсационно, причем электрод моделировался в компенсирующем плече моста параллельно соединенными емкостью C_2 и сопротивлением R_2 , последовательно к которым присоединено сопротивление, соответствующее сопротивлению раствора. При таком способе измерений величина R_2 соответствует сопротивлению реакции или одной из ее стадий, а величина C_2 — емкости двойного слоя.

Как видно из рис. 1, при наложении на электрод небольшого положительного потенциала (0,3 в против окиснортутного электрода в том же растворе) скорость процесса растворения серебра быстро падает во времени, параллельно с этим падает емкость двойного слоя электрода. Эти большие изменения силы тока растворения и емкости электрода происходят при пропускании небольшого количества электричества (приблизительно 20 мкул/см²), соответствующего, в среднем, примерно 10 молекулярным слоям Ag_2O . Падение емкости следует, по-видимому, связать с полупроводниковыми свойствами Ag_2O ⁽²⁾. При этом предполагается, что образующийся слой Ag_2O относительно равномерно покрывает электрод.

На основании приведенных данных можно предположить, что в самом начале, до образования на поверхности сплошного слоя Ag_2O , процесс идет через раствор с первичным образованием пересыщенного раствора и последующим осаждением на центрах кристаллизации *.

После образования на поверхности серебра сплошного слоя Ag_2O процесс $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ далее идет, по-видимому, на границе между двумя твердыми фазами, аналогично тому, что происходит при пассивации железа в кислых растворах ⁽⁴⁾, с той разницей, что нарастающая пленка Ag_2O практически уже не растворяется в щелочи. Естественно поэтому, что при образовании сплошного слоя Ag_2O скорость процесса $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ резко уменьшается. Это мы называем первой стадией пассивации.

Однако и с этой уменьшенной скоростью процесс идет лишь ограниченное время. Это видно из рис. 2, на котором показана зависимость потенциала φ , емкостной C_2 и омической R_2 составляющих импеданса серебряного электрода при $3 \cdot 10^4$ гц в 0,1 *N* растворе КОН от количества пропу-

* Возможность протекания этого электрохимического процесса через раствор в щелочи от 3 до 12 *N* доказана в работе ⁽³⁾.

ценного электричества при постоянной плотности тока *. Из рис. 2 видно, что при постоянной силе тока через определенный промежуток времени (точка *a*) потенциал резко возрастает (приблизительно на 0,3 в) — наступает вторая стадия пассивации**.

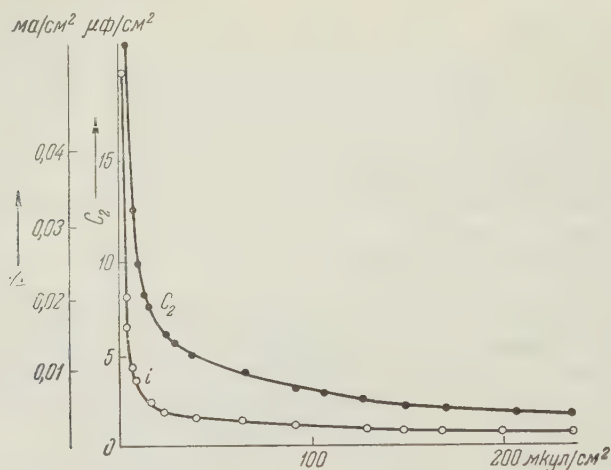


Рис. 1. Плотность анодного тока и емкость двойного слоя на серебряном электроде в 0,1 N KOH при потенциале 0,3 в в зависимости от количества прошедшего электричества

Одновременно происходит резкое возрастание R_2 , т. е. торможение не-

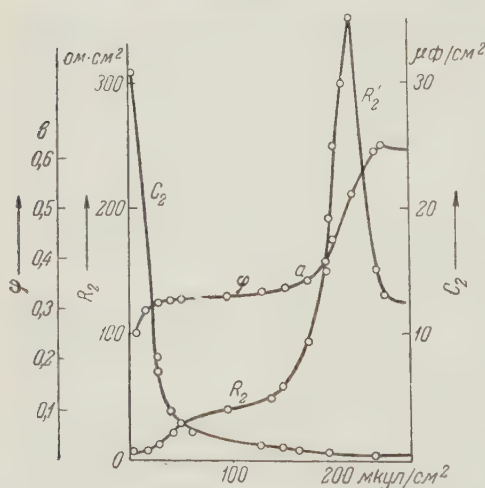


Рис. 2. Изменение потенциала, емкости двойного слоя и сопротивления электрода при плотности тока 0,08 ма/см²

которого электрохимического процесса. Речь идет не о процессе $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ в целом, так как сопротивление этой реакции, вычисленное из наклона кривой перенапряжения, на два порядка больше измеренного значения R_2 . Вероятно, измеренное R_2 характеризует одну из стадий процесса $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$. Возможно, что этой стадией является электрохимическая адсорбция кислорода на поверхности серебра, аналогично тому как это имеет место при растворении и пассивации железа в щелочи (5).

Как только потенциал электрода становится выше равновесного потенциала $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$, параллельно с процессом $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ начинает идти процесс $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$, что равносильно включению еще одной параллельной проводимости, обратная величина которой соответствует сопротивлению, вычислен-

ному из полученной нами кривой перенапряжения реакции $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$. Так как сопротивление реакции $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$ мало по сравнению с сопротивлением R_2 , возросшим вследствие пассивации, то измеряемая суммар-

* Такая же зависимость наблюдается во всем исследованном интервале концентраций KOH и при более низких частотах.

** Возможно, что причиной этого является обогащение кислородом прилегающего к серебру слоя Ag_2O или адсорбция кислорода на границе $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$.

ая величина сопротивления R'_2 после начала процесса $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$ резко падает (рис. 2).

Интересно, что после второй стадии пассивации серебро все еще продолжает анодно окисляться. Об этом свидетельствует тот факт, что вторая анодная ступень кривой заряжения, соответствующая процессу образования AgO , обычно длиннее первой. Это удлинение задержки вызвано окислением серебра, а не посторонним процессом, что видно из того, что суммарное количество электричества, затраченное на катодное восстановление на двух ступенях, всегда равно суммарному количеству электричества, затраченному на анодное окисление. Процесс окисления серебра на второй анодной ступени идет со скоростью примерно на 5 порядков меньшей, чем скорость, вычисленная путем экстраполяции до потенциала 0,6 в кривой перенапряжения процесса $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}$, снятой на первой ступени (при оценке величины скорости предполагается, что скорость этого процесса на протяжении второй ступени изменяется незначительно). Таким образом, можно предположить, что вторая стадия пассивации приводит к замедлению скорости растворения серебра на несколько порядков.

Нужно отметить, что окисление металлического серебра не наблюдается, если вести процесс при больших плотностях тока, так чтобы он шел, например, в 0,1 *N* КОН при потенциале 0,73 в против н.в.э. Тогда количество электричества, пошедшее на процесс $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$, равно количеству электричества, пошедшему на процесс $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$, т. е. при потенциале выше 0,73 в против н.в.э. в 0,1 *N* КОН серебро практически полностью пассивно. Такая же пассивация серебра в 10 *N* КОН наступает при потенциале выше 0,64 в против н.в.э. Это практически полное прекращение окисления серебра мы называем третьей стадией пассивации.

Нужно отметить, что все наблюдаемые стадии пассивации происходят независимо друг от друга, а последовательно. Так, например, если первую анодную ступень вести при таких больших плотностях тока (0,5 ма/см²), чтобы длина ее значительно уменьшилась, то при потенциалах, обычных для третьей стадии пассивации, последняя не наблюдается.

Таким образом, анодная пассивация серебра в щелочи протекает в три последовательные стадии, на каждой из которых происходит резкое снижение скорости окисления. Изучение механизма этих стадий пассивации продолжается.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
11 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. Luther, F. Pokorny, Zs. anorg. Chem., **57**, 291 (1908); А. Раков, Диссертация, М., Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карпова, 1947. ² А. Раков, Т. Борисова, Б. Эршлер, ЖФХ, **22**, 1390 (1948). ³ Ю. В. Плесков, ДАН, **117**, 4, 645 (1957). ⁴ К. F. Vonhoeffler, Zs. Elektrochem., **59**, № 7, 594 (1955). Д. И. Лейкис, Диссертация, Инст. физ. хим. АН СССР, 1948.

О. В. ИСАЕВ и М. Я. КУШНЕРЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В АКРОЛЕИН

(Представлено академиком В. И. Спицыным 6 X 1958)

В работе ⁽¹⁾ нами было показано, что в зависимости от состава реакционной смеси и температурных условий каталитического процесса окисления пропилена в акролеин фазовый состав катализатора изменяется, происходит либо обогащение закиси меди металлической медью, либо повышение содержания кислорода в закиси меди. Рентгенографический анализ образцов катализаторов проводился не во время процесса окисления пропилена, а периодически после каждого опыта, что является недостатком этой работы.

Целью настоящего исследования являлось изучение фазовых превращений медноокисного катализатора во время процесса окисления пропилена в акролеин.

Для непрерывного контроля за фазовыми превращениями был использован метод рентгенографической съемки в процессе самой реакции. Съемка рентгенограмм производилась в специально изготовленной камере, принцип устройства которой показан на рис. 1.

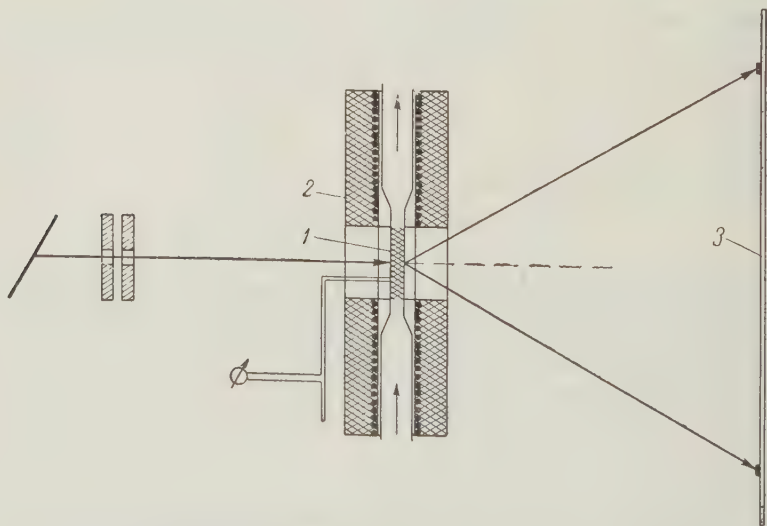


Рис. 1. Принципиальная схема рентгеновской камеры для исследования медных катализаторов во время процесса окисления пропилена в акролеин

Порошкообразный образец закиси меди в количестве 2—3 мг помещался в реактор 1, изготовленный из молибденового стекла в виде тонкостенного капилляра диаметром 0,7—1,0 мм, обогреваемого электрической трубчатой печью 2. Реактор соединялся с системой, позволяющей непрерывно пода-

звать газовую смесь и собирать продукты реакции. Температура катализатора регистрировалась термопарой и поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1^\circ$. Рассеянный образцом рентгеновский луч фиксировался на плоскую пленку, помещенную в кассету 3.

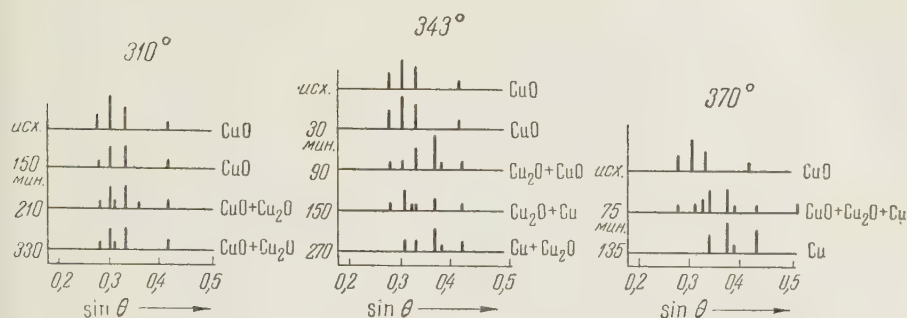


Рис. 2. Изменение фазового состава катализатора при окислении пропилена в акролеин на окиси меди при температурах 310; 343 и 370°

Для исследуемого катализатора при использовании рентгеновской трубки типа БСВ-4-Си без фильтра от β -излучения было получено хорошее разрешение и удовлетворительная интенсивность отражений при расстоянии между образцом и пленкой 25—26 мм и при экспозиции 15—30 мин.

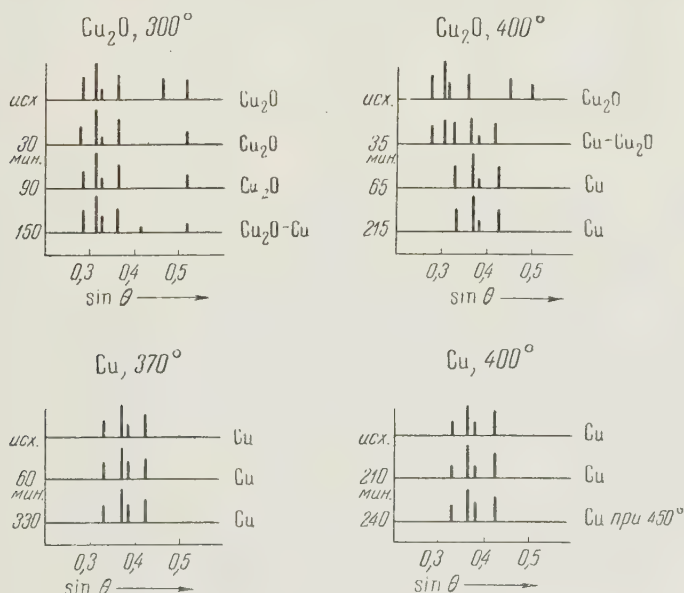


Рис. 3. Изменение фазового состава катализатора при окислении пропилена в акролеин на закиси меди при 300 и 400° и на металлической меди при 370 и 400°

Как и в предыдущей работе, в качестве исходных объектов были взяты окись меди, закись меди и металлическая медь. Окись меди получалась окислением Си и Cu_2O кислородом воздуха. Закись меди приготавлилась по методу, предложенному Д. Н. Финкельштейном ⁽²⁾. Металлическая медь готовилась восстановлением окислов меди пропиленом при 350—400° ⁽¹⁾. Все опыты проводились при атмосферном давлении на газовой смеси состава: пропилен 15%, кислород 15% и азот 70%. Время контакта поддерживалось около 2 сек.

На рис. 2 и 3 приведены результаты идентификации рентгенограмм катализаторов. По оси абсцисс отложен $\sin \theta$, а по оси ординат — интенсивности линий, определявшиеся визуально.

В процессе окисления пропилена над окисью меди (см. рис. 2) при 310° наблюдается восстановление катализатора, и через 210 мин. работы рентгенографически обнаруживается закись меди. Повышение температуры (343 и 370°) приводит к резкому увеличению скорости восстановления. Наряду с образованием закиси меди в обоих случаях обнаруживается металлическая фаза, и ее появление происходит тем быстрее, чем выше температура опыта. При проведении процесса окисления пропилена на CuO (370°) через 135 мин. наблюдается лишь одна фаза — металлическая медь.

Такие же результаты получаются при окислении пропилена над исходной закисью меди. Как видно из рис. 3, пропускание газовой смеси над Cu_2O при 300° через 150 мин. приводит к появлению металлической фазы. Повышение температуры до 400° ведет к полному восстановлению закиси меди уже через 65 мин. Обработка газовой смесью исходной металлической меди в интервале температур 370—450° не привело к фазовым превращениям катализатора. Однако дополнительное электронографическое исследование тонкой медной пленки показало, что пропускание над ней газовой смеси при 400° приводит к образованию закиси меди. Вероятно, поверхность катализатора при окислении пропилена в акролеин всегда покрыта слоем закиси меди, который не обнаруживается рентгенографически. Состав отходящих газов, образующихся при окислении пропилена, на всех изученных образцах катализаторов постоянен. Лишь на окиси меди вначале наблюдается небольшое увеличение выхода CO_2 , который быстро достигает постоянного значения. Возможно, это связано с установлением постоянного фазового состава поверхности катализатора.

В результате окисления пропилена на медноокисном катализаторе получается очень реакционноспособное соединение — акролеин, который при температуре 400—450° может вступать в реакции окисления и полимеризации как в объемной фазе, так и на поверхности катализатора. Поэтому интересно было исследовать влияние акролеина на фазовые превращения окиси меди. Как показал опыт, пропускание смеси паров акролеина (0,5%) с азотом приводит к восстановлению окиси меди до $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$.

Добавление к газовой смеси кислорода резко замедляет восстановление катализатора, и на его поверхности образуется пленка полимера.

Специальным электронографическим исследованием показано, что обработка медной пленки смесью акролеина (0,5—5,0%), кислорода (15% и азота при 400° в течение 2—3 час. приводит к окислению меди до окиси меди с одновременным образованием пленки полимера на поверхности катализатора (рис. 4, см. вклейку к стр. 786). По-видимому, большой избыток кислорода в газовой смеси может явиться причиной отравления медного катализатора как за счет окисления поверхности контакта до окиси меди, так и за счет значительного покрытия поверхности пленкой полимера.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
3 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. В. Исаев, М. Я. Кушнерев, Л. Я. Марголис, ДАН, 119, № 1, 10 (1958). ² Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы М., 1955.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

ГАЗОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА
В ПОЛИМЕРАХ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 3 X 1958)

§ 1. Газокристаллическое состояние в низкомолекулярных веществах. В литературе недостаточно подчеркивается, что одним из весьма распространенных фазовых состояний вещества, построенного из молекул, является состояние, при котором центры молекул образуют правильную трехмерную решетку, а азимуты молекул беспорядочно распределены либо со сферической, либо с аксиальной симметрией. Исключение представляет лишь книга Тиммерманса ⁽¹⁾, где приводится обширный список веществ, измерением температур превращения которых была установлена область существования этого состояния. Наличие газокристаллического состояния обнаруживается измерением электрического коэффициента, а также теплот превращения. Непосредственные доказательства получаются методом рентгеноструктурного анализа, с помощью которого доказывается статистическая беспорядочность расположения молекул.

Характер движения молекул в газокристаллическом состоянии нельзя считать выясненным — он не является общим. Вероятно, наиболее часто имеет место колебание около многочисленных положений равновесия со скачкообразными переходами из одного положения в другое.

Предлагаемый нами термин «газокристаллическое состояние» достаточно хорошо подчеркивает структурные особенности состояния: наличие дальнего порядка в отношении расположения центров молекул и отсутствие ближнего порядка в отношении ориентации молекул. Газокристаллическое состояние возникает во всех случаях, когда повороты молекул (близких к форме к сфере или цилиндру) не приводят к заметному изменению плотности упаковки.

Имеющиеся структурные данные показывают, что объем, приходящийся на одну молекулу в газокристаллическом состоянии, почти во всех случаях несколько меньше объема тела вращения, описываемого молекулой. Это значит, что не все взаимные ориентации осуществляются в кристалле, лишь те, при которых «выступ» одной молекулы приходится на «впадину» другой ⁽²⁾. Тем не менее, наличие большого числа вариантов подобного размещения приводит к возможности образования газокристаллического состояния.

Переход обычного кристаллического состояния в газокристаллическое был образно назван Я. И. Френкелем ⁽³⁾ «ориентационным плавлением». Однако этот автор, как, впрочем, и многие другие, ошибочно предполагал, что ориентационное плавление всегда происходит в λ -точке, т. е. является фазовым превращением второго рода. Ошибочность этой точки зрения показана непосредственным измерением теплот плавления ⁽¹⁾. Для некоторых случаев, например для парафинов, измерены скачки объема ⁽⁴⁾. Переход 2-го рода — газокристаллического состояния в кристаллическое — является исключением, а не правилом.

§ 2. Пачечное строение полимеров. В недавно опубликованной работе (6) была высказана новая точка зрения на строение полимеров. Мы полагаем, что структурной «единицей» полимера является пачка цепей.

Степень упорядоченности полимеров зависит от доли безусловно аморфного материала, находящегося вне пачек, и от характера упорядоченности внутри пачек. Обсудим характер упорядоченности внутри пачек, что не было сделано ранее. Мы допускаем, что область пачки, состоящая из значительного числа звеньев параллельных молекул, может находиться либо в кристаллическом, либо в жидкостном, либо в газокристаллическом состоянии.

В кристаллическом состоянии звенья расположены в дальнем порядке как в отношении осей, так и в отношении ориентаций. В аморфном (жидкостном) состоянии в направлении поперек пачки имеет место ближний порядок как в отношении осей, так и в отношении ориентаций. В газокристаллическом состоянии в направлении поперек пачки имеет место дальний порядок в расположении осей молекул и отсутствует ориентационный порядок.

Специфика полимерных цепей — наличие периода повторяемости вдоль цепи — приводит к двум вариантам аморфного и газокристаллического состояний. Каждое из них может существовать как при произвольных сдвигах цепей вдоль оси цепи, так и в отсутствие подобных сдвигов. Воспользовавшись терминологией, принятой для жидких кристаллов, можно сказать, что аморфное и газокристаллическое состояния в полимерах возможны в нематической (произвольный сдвиг вдоль цепи) и смектической (отсутствие сдвига) разновидностях.

§ 3. Признаки газокристаллического состояния в полимерах. В любой из двух разновидностей участок пачки, находящийся в газокристаллическом состоянии, в своем поперечном сечении должен дать гексагональную решетку, соответствующую плотной упаковке цилиндров. Круговое сечение цилиндра должно равняться средней площади сечения S цепной молекулы. Поэтому длина оси a гексагональной двумерной ячейки должна примерно равняться $a = 1,1\sqrt{S}$. Наибольшими межплоскостными расстояниями в гексагональной двумерной решетке цилиндров являются расстояния: $a\frac{\sqrt{3}}{2}$, $a\frac{1}{2}$, ...

Теоретические картины рентгеновской дифракции от образцов, находящихся в газокристаллическом состоянии, нетрудно рассчитать. Характерным для этого состояния является наличие 1—3 экваториальных резких («кристаллических») рефлексов и крутого спада интенсивности рассеяния. Такой тип рентгенограммы не может быть создан ни жидкостным, ни кристаллическим порядками. Указанные особенности в распределении интенсивности возникают по той причине, что средняя «цилиндрическая» молекула обладает размытым (для грубых расчетов можно считать однородным) распределением электронной плотности в сечении, перпендикулярном оси цепи. Кроме того, вблизи первичного луча должно наблюдаться газовое рассеяние. На наличие рассеяния последнего типа обращалось внимание еще давно (6).

Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей от системы плотно упакованных цилиндров такого типа может быть рассчитана либо для бесконечной решетки, либо для системы, состоящей из n цепей.

В первом случае (7) дифракционная картина сводится к серии экваториальных отражений, которые могут быть проиндексированы двумя индексами h , k двумерной решетки. Квадрат структурной амплитуды отражения может быть записан в виде

$$F_{hk0}^2 \approx f^2 \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\sin 2\theta} \left[\frac{J_1(sR)}{s} \right]^2,$$

де f — фактор атомного рассеяния, 2θ — угол рассеяния, $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, λ — длина волны, J_1 — функция Бесселя и R — радиус цилиндра.

Во втором случае (8) вычисляется непрерывная кривая интенсивности по формуле

$$I \approx f^2(1 + \cos^2 2\theta) \left[\frac{J_1(sR)}{s} \right]^2 (n + 2 \sum_{m, m'}^{m' > m} J_0(s\rho_{mm'})).$$

Суммирование производится по всем парам цепей m, m' ; $\rho_{mm'}$ — расстояние между цепями.

Для n порядка 100 оба рассмотрения уже достаточно близки. Рассеяние азокристаллических полимеров должно удовлетворять написанным формулам.

До сих пор речь шла о признаках газокристаллического состояния, становящихся дифракционными методами. Однако наличие газокристаллического состояния должно проявлять себя и во многих других отношениях. Здесь нет места для детального обсуждения этой проблемы. Укажем лишь в виде примера, что газокристаллическое состояние должно проявлять себя морфологически, т. е. способствовать образованию правильной грани пачек*. Газокристаллическое состояние должно приводить к ужению линий ядерного магнитного резонанса. Нахождение последнего эффекта в полистироле (9) при температуре выше 110° свидетельствует, по нашему мнению, об образовании газокристаллического состояния. Движение частей молекул может происходить лишь единственным путем — вращением около одинарных С—С-связей, если эти связи (около которых происходит вращение) установлены вдоль пачки цепей. Вращения иного характера стерически немыслимы.

§ 4. Газокристаллическое состояние в полиакронитриле. В качестве примера высокополимерного вещества, пачки которого, по крайней мере в существенной части, являются газокристаллическими, приведем полиакронитрил, рентгенограмма которого (в вытянутом состоянии) состоит из двух резких экваториальных рефлексов межплоскостными расстояниями $d_1 = 545$ и $d_2 = 3,15$ ($d_1/d_2 = \sqrt{3}$). Кроме этих отражений на рентгенограмме имеется еще диффузное гало, соответствующее либо безусловно аморфному материалу, либо участкам пачек, в которых молекулы расположены в жидкостном порядке. Кривая интенсивности, полученная на опыте, превосходно совпадает с рассчитанной.

В табл. 1 приведены полученные расчетом интенсивностей для бесконечной решетки цилиндров значения F^2 для трех значений радиусов цилиндров, покрывающих стереохимически возможные варианты конформаций цепей. На опыте наблюдаются две линии с отношением величин F^2 , близким к 5.

Таблица 1

hkl	$R = 2,5 \text{ \AA}$	$R = 2,85 \text{ \AA}$	$R = 3,15 \text{ \AA}$
100	100,0	100,0	100,0
110	7,4	20,0	57,0
200	3,4	1,62	4,0
210	0,24	1,70	2,5
220	0,00	0,30	0,8

Таблица 2

θ , град.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	55,2	34,7	18,1	58,5	94,5	224	5,46	0,4	4,2	4,2	10,0	39,0	9,5	5,2	0,5	0,03

Интересно, что хорошие результаты дает также расчет для конечного числа цепей, проведенный для малого числа $n = 25$ (см. табл. 2). Жирным шрифтом выделены максимумы, соответствующие индексам (100) и (110) гексагональной ячейки.

* Правильно ограненные пачки цепей были впервые открыты В. А. Каргиным, И. Ф. Бакеевым и Х. Вергиным для полимеров акриламидов, сальварсана и сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты (10).

Наличие газокристаллического состояния в полиакронитриле кажется нам непосредственно доказанным. Представляются интересным дальнейшие поиски газокристаллического состояния в полимерах.

Выражаю благодарность Д. Я. Цванкину за помощь в расчетах.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Timmermans, Les constantes physiques des composés organiques cristallisés, Paris, 1953. ² А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955. ³ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945. ⁴ A. E. Smith, A. Shearer, J. Am. Chem. Soc., 77, 2015 (1955). ⁵ В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. журн., 19, 131 (1957). ⁶ В. И. Касаточкин, Б. В. Лукин, ЖТФ, 20, 1160 (1950). ⁷ R. Veag, O. Bolduan, Acta Cryst., 3, 936 (1950). ⁸ Д. Я. Цванкин, ДАН, 120, № 5 (1958). ⁹ L. V. Holroyd et al., J. Appl. Phys., 22, 696 (1951). ¹⁰ В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, ДАН, 122, № 1 (1958).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. И. КОТОВ и академик А. Н. ТЕРЕНИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ И ВИДИМЫХ
СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ,
АДСОРБИРОВАННЫХ НА СПЕЦИФИЧЕСКИХ ЦЕНТРАХ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

В результате спектральных исследований алюмосиликатного катализатора в инфракрасной области спектра установлено наличие на его поверхности структурных гидроксильных групп OH , не отличающихся со своим спектральным проявлением (частоте, возмущаемости посторонними молекулами) от гидроксильных групп поверхности силикагеля и микропористого стекла ⁽¹⁾. Это, очевидно, было вызвано тем обстоятельством, что силикатный компонент преобладал в примененных нами образцах алюмосиликатного адсорбента. Тем не менее, спектры поглощения адсорбированных молекул ароматических аминов в ультрафиолетовой области позволили обнаружить на поверхности алюмосиликатного катализатора кислотные центры, оказывающие на молекулу амина, в отличие от силикагеля, алюмогеля и микропористого стекла, такое же воздействие, как протоны в растворах HCl и H_2SO_4 ⁽²⁾.

С другой стороны, исследование спектров поглощения, появляющихся в видимой области при адсорбции некоторых ароматических аминов ^(4,5), также инфракрасных спектров адсорбированных NH_3 и CH_3CN ⁽⁶⁾ позволило обнаружить на поверхности алюмосиликатных катализаторов электроноакцепторные центры, способные ионизовать молекулы ароматических аминов и координационно присоединять молекулы аммиака и нитронитрила.

Представляло интерес провести спектральное исследование с целью выяснения роли протонодонорных и электроноакцепторных центров в активности алюмосиликатных катализаторов крекинга.

Нам были любезно предоставлены М. А. Калико (ВНИИ НП) и К. В. Топчиевой (МГУ) промышленные и лабораторные образцы синтетических алюмосиликатных катализаторов разного состава. Далее мы располагали образцами алюмосиликатного катализатора, синтезированного и отравленного ионами Na^+ и Li^+ в растворах NaOOCCH_3 и LiOOCCH_3 И. Ф. Москвитной (МГУ). По данным К. В. Топчиевой и И. Ф. Москвитной, активность образцов исходного, отравленного Na^+ и отравленного Li^+ составила, соответственно, 0,41; 0,01; 0,04.

Ожидалось, что сравнение спектров поглощения молекул, адсорбированных на исходных и отравленных образцах алюмосиликатного катализатора, позволит выделить те специфические центры адсорбции, которые связаны с протоном.

Для спектрального исследования были взяты ранее применявшиеся нашей лабораторией ароматические амины: анилин, диметилпарафенилен-амин и бензидин. В качестве адсорбентов применялись: 1) силикагель, изготовленный в ГДР и отличающийся наименьшим количеством примесей; 2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3) алюмогель I промышленный в виде шариков; алюмогель II лабораторный; 5) алюмосиликагель I промышленный в виде шариков, состава $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 12 : 88$; 6) алюмосиликагель II промышлен-

ный, состава $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 25 : 75$; 7) алюмосиликагель III лабораторный в таблетках, состава $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30 : 70$; 8) алюмосиликагель IV лабораторный в таблетках, состава $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 50 : 50$; 9) алюмосиликагель V лабораторный в таблетках, состава $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 80 : 20$; 10) Na-алюмосиликагель III; 11) Na-алюмосиликагель IV; 12) Li-алюмосиликагель IV; 13) Na-алюмосиликагель V.

Все адсорбенты растирались в ступке и просеивались через калибровочную сетку. Полученный порошок состоял из частиц неправильной формы, преобладали частицы размером около 50μ . Удельная поверхность полученных порошков не измерялась, но может быть оценена в $300\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$.



Рис. 1. Спектры поглощения анилина. 1 — адсорбированного на силикагеле; 2 — на алюмогеле I; 3 — на алюмосиликагеле IV, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Si} = 50 : 50$; 4 — на Na-алюмосиликагеле IV; 5 — на Li-алюмосиликагеле IV

Адсорбенты перед адсорбцией подвергались тренировке в вакууме в течение 30 мин. при 20° и 2 час. при $350\text{--}400^\circ$. Адсорбция молекул анилина и диметилпарафенилендиамина производилась в вакуумных условиях при 20° перепусканием паров амина из отстойка вакуумной установки в кювету с адсорбентом. Адсорбция молекул бензида производилась при 100° перегонкой бензида в вакууме на адсорбент находившийся при 100° . Спектр поглощения адсорбированных молекул измерялся в диффузно отраженном свете на спектрофотометре СФ-4 со специально сконструированной насадкой (2). Измерения проводились при малых концентрациях адсорбата, когда еще нет искажений в спектрах адсорбированных молекул, наблюдаемых при больших концентрациях в диффузно отраженном свете (7).

На рис. 1 представлены спектры поглощения * анилина. Спектры получены после впуска в кювету с адсорбентом первой порции паров анилина упругостью $0,4 \text{ мм}$ из промежуточного калиброванного объема. Количество молекул в этой порции таково, что при плоском расположении они способны покрыть $5\text{--}10\%$ поверхности адсорбента. Полосы поглощения, полученные при адсорбции анилина на других адсорбентах схематически приведены на рис. 2 **.

Сравнение приведенных спектров показывает, что полоса поглощения 2800 Å молекул анилина, мало возмущенных адсорбцией на силикагеле (ср. с раствором в метаноле), при адсорбции на каталитически активных алюмосиликагелях заменяется на полосу 2600 Å , наблюдаемую в растворе анилина в сильных протонных кислотах (HCl , H_2SO_4) и соответствующую катиону $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}^+$ (3). Отсутствие полосы 2600 Å в спектре анилина адсорбированного на отравленных Na^+ - и Li^+ - катализаторах, подтверждает тот факт, что алюмосиликатный катализатор содержит протонодонорные кислотные центры. Промежуточные положения ультрафиолетовой полосы поглощения (от 2750 до 2650 Å), наблюдаемые для молекул анилина, адсор-

* Спектры поглощения адсорбированных молекул на рис. 1 и 3 представлены в виде спектральных кривых условного пропускания

$$T (\%) = \frac{\text{Свет. поток, диффузно отражен. адсорбентом с адсорбатом}}{\text{Свет. поток, диффузно отражен. адсорбентом без адсорбата}}$$

Минимумы на кривых соответствуют максимумам полос поглощения.

** Протяжение полос здесь не приводится, фиксируется только положение максимумов полос поглощения в пределах погрешности $\pm 25 \text{ Å}$.

ированных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, алюмогелях и отравленных катионами щелочных металлов алюмосиликагелях, свидетельствуют, по нашему мнению, о наличии на их поверхности апротонных кислотных центров — акцепторов пары электронов, оказывающих на аминогруппу анилина воздействие, сходное с присоединением протона, но меньшей величины. Совершенно аналогичное воздействие на молекулу анилина оказывает присоединение в вакуумных условиях сухого сублимированного AlCl_3 с образованием молекулярного соединения, наблюдавшееся В. А. Хадеевым (8).

На рис. 3 представлены лежащие в видимой области спектры поглощения положительных молекулярных ионов диметилпарафенилендиамина $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\langle\bigcirc\rangle-\text{NH}_2^+$ (9) и бензидина $\text{H}_2\text{N}-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-\text{NH}_2^+$ (5), образующихся, по нашим спектральным данным, из соответствующих мо-

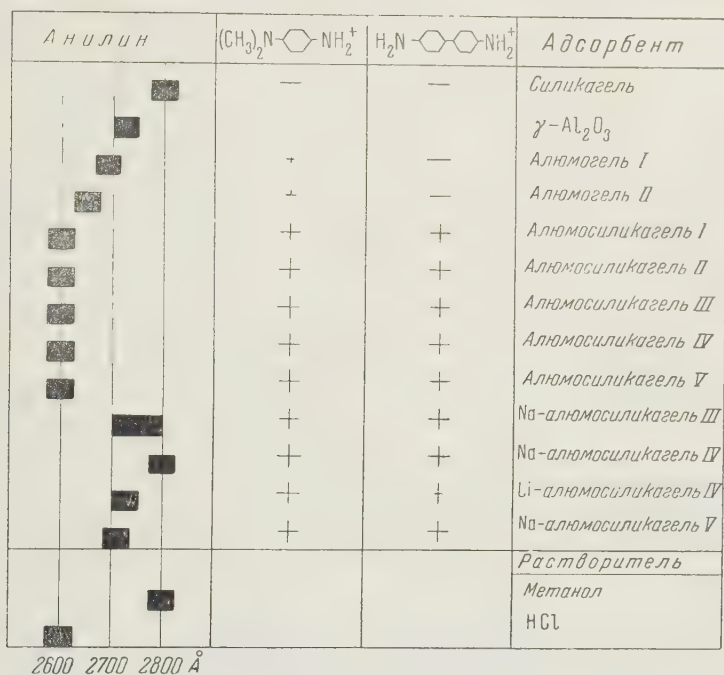


Рис. 2

лекул при адсорбции паров этих аминов описанным выше способом на поверхности алюмосиликагеля IV, Na-алюмосиликагеля IV и Li-алюмосиликагеля IV.

Результаты, полученные при адсорбции паров диметилпарафенилендиамина и бензидина на всех изученных нами адсорбентах, приведены на рис. 2, где знак плюс означает появление спектра, приведенного на рис. 3, знак минус — его отсутствие. Следует отметить, что при адсорбции на алюмогеле также наблюдается спектр иона диметилпарафенилендиамина, интенсивность которого, однако, в 5—10 раз меньше интенсивности спектра того же иона на алюмосиликатных катализаторах, что обозначено знаком плюс меньшего размера. При адсорбции бензидина на алюмогеле спектр иона бензидина не наблюдается.

Совокупность последних фактов свидетельствует о наличии на поверхности алюмосиликатных катализаторов, в том числе и отравленных ионами щелочных металлов, сильных электроноакцепторных окислительных центров. Эти центры обладают сродством к электрону, достаточным для отрыва электрона от адсорбированных молекул диметилпарафенилендиамина (при 20°) и бензидина (при 100°), но недостаточным для отрыва элект-

рона от адсорбированной молекулы анилина (при 20—100°). Последняя вступает с ними только в координационную связь.

Отсутствие спектра иона бензидина и меньшая интенсивность спектра иона диметилпарафенилендиамина при адсорбции на алюмогеле свидетельствуют о том, что на поверхности алюмогеля также имеются окислитель-

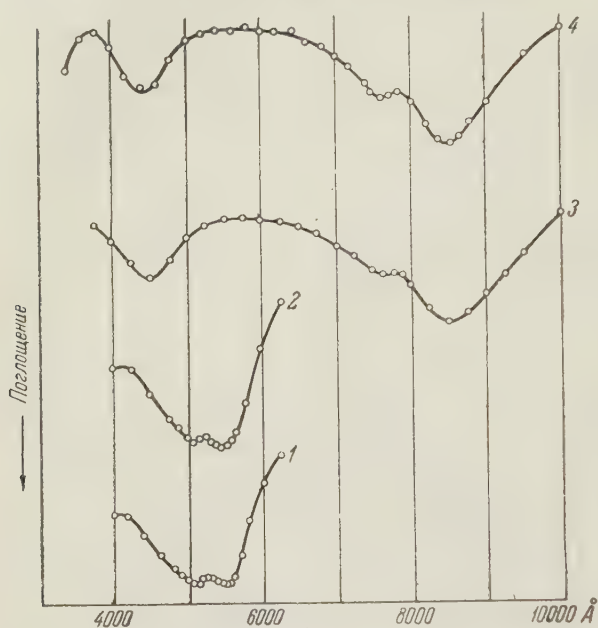


Рис. 3. Спектры поглощения диметилпарафенилендиамина: 1 — адсорбированного на алюмосиликагеле IV, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 50:50$; 2 — на Li-алюмосиликагеле IV; спектры поглощения бензидина: 3 — адсорбированного на алюмосиликагеле IV; 4 — на Na-алюмосиликагеле IV

ионами щелочных металлов сопровождается исчезновением протондонорных центров, наблюдаемых по их влиянию на адсорбированные молекулы.

Выражаем глубокую благодарность К. В. Топчиевой, И. Ф. Москоской и М. А. Калико за содействие в работе и советы.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
3 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин, ДАН, 109, 982 (1956); В. Н. Филимонов, Оптика и спектроскопия, 1, 490 (1956); А. Н. Теренин, Н. Г. Ярославский, ДАН, 66, 885 (1949); Л. Н. Курбатов, Н. Г. Неуймин, ДАН, 68, 341 (1949); Н. Г. Ярославский, ЖФХ, 24, 68 (1950); А. В. Карякин, Н. Г. Ярославский, ДАН, 85 1103 (1952); А. Н. Сидоров, ДАН, 95, 1235 (1954); ЖФХ, 30, 995 (1956); А. Н. Теренин, Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 206.
- ² Е. И. Котов, А. Н. Теренин, Тр. 1-го Межвузовск. совещ. по катализу, МГУ, 1958 (в печати); Е. И. Котов, Оптика и спектроскопия, 3, 115 (1957).
- ³ G. Kortüm, Zs. Phys. Chem., B, 42, 39 (1939); W. D. Kumler, L. A. Strait, J. Am. Chem. Soc., 65, 2349 (1943).
- ⁴ А. И. Сидорова, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 152; А. И. Сидорова, ДАН, 77, 327 (1950); ЖФХ, 28, 525 (1954).
- ⁵ Е. И. Котов, Оптика и спектроскопия, 1, 500 (1956).
- ⁶ Л. М. Роев, В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин, Оптика и спектроскопия, 4, 328 (1958).
- ⁷ Е. И. Котов, Оптика и спектроскопия, 3, 368 (1957).
- ⁸ А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 59.
- ⁹ L. Michaelis, M. Schubert, S. Granick, J. Am. Chem. Soc., 61, 1981 (1939).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ

К ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНОГО ДВОЙНОГО СЛОЯ

В работе ⁽¹⁾ нами была развита теория неравновесного двойного слоя на границе металл — раствор. Было показано, в частности, что при разряде ионов на одноименно с ними заряженном электроде, например при электровосстановлении анионов на отрицательно заряженной поверхности, вольт-амперная характеристика должна иметь ниспадающий характер (т. е. ток должен уменьшаться при увеличении отрицательного потенциала и соответственно отрицательного заряда поверхности). Такое явление было независимо обнаружено Т. А. Крюковой ⁽²⁾ в лаборатории А. Н. Фрумкина и весьма детально исследовано А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками ⁽³⁻⁶⁾. При этом было установлено, что вольт-амперная характеристика реакции восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ имеет более сложный V-образный характер с четко выраженным минимумом. А. Н. Фрумкиным и Г. М. Флорианович ⁽³⁾ было предложено объяснение такой формы вольт-амперной характеристики, основанное на теории замедленного разряда и допущении равновесного распределения реагирующего иона между двойным слоем и прилегающим к электроду раствором.

В данной работе делается попытка синтеза обеих точек зрения. В ней учитывается как отклонение концентрации разряжающихся ионов в двойном слое при прохождении тока от равновесной, так и конечная скорость реакции разряда. При этом принимается, что плотность тока мала по сравнению с предельным током диффузии, так что изменения концентрации реагирующих частиц в объеме раствора вне пределов двойного слоя можно не учитывать. Мы будем предполагать также, что раствор содержит добавку индифферентного электролита, причем вдали от электрода концентрация реагирующих ионов c_1 весьма мала по сравнению с концентрациями не реагирующих ионов c_2 и c_3 .

Уравнения переноса ионов имеют вид:

$$-j = -FD_1z_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} + D_1F^2z_1^2c_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x}; \quad (1)$$

$$0 = -FD_2z_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} - D_2F^2z_2^2c_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x}; \quad (2)$$

$$0 = -FD_3z_3 \frac{\partial c_3}{\partial x} + D_3F^2z_3^2c_3 \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (3)$$

Здесь D_i , z_i ($i = 1, 2, 3$) — коэффициенты диффузии и зарядности ионов. φ — потенциал электрического поля, измеренный в единицах $RT/F = 25 \cdot 10^{-3}$ в;

Мы считаем, что потенциал электрода отрицателен, ось x направлена от электрода к раствору и ток идет в отрицательном направлении оси x .

Потенциал поля удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\Delta \varphi = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{F^2}{RT} \sum c_i z_i. \quad (4)$$

Заметим, что вне области двойного слоя $x > \lambda$, где λ — дебаевская длина концентрации приблизительно удовлетворяют условию электронейтральности

$$\sum c_i z_i = 0, \quad (1)$$

и уравнение Пуассона для φ превращается в уравнение Лапласа.

Граничные условия: вдали от электрода в толще раствора заданы концентрации

$$c_1 = c_1^{(0)}, \quad c_2 = c_2^{(0)}, \quad c_3 = c_3^{(0)} \quad (2)$$

и потенциал, значение которого можно выбрать за нуль.

Вблизи электрода мы будем рассматривать распределение потенциала и концентрации лишь в диффузной части двойного слоя, т. е. при $x \geq x_0$, где x_0 — толщина гельмгольцевской части двойного слоя (различие между величинами x_0 для катионов и анионов нами не учитывается).

В точке x_0 потенциал принимает значение ψ_1 , а плотность тока удовлетворяет выражению теории замедленного разряда

$$j = kc_1(x_0)e^{-\alpha(\varphi_0 - \psi_1)}, \quad (3)$$

где $c_1(x_0)$ — концентрация реагирующих ионов; ψ_1 — потенциал на границе гельмгольцевской части двойного слоя, т. е. на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода; φ_0 — потенциал электрода; α — постоянная, меньшая единицы, и k — константа скорости электродной реакции.

Для нахождения распределения потенциала и распределения концентрации во всем растворе (при $x_0 \leq x < \infty$), удовлетворяющих уравнению Пуассона, уравнениям переноса и совокупности граничных условий, воспользуемся тем, что концентрация индифферентного электролита велика по сравнению с концентрацией реагирующих ионов. При этом в (4) можно опустить концентрацию последних. Из (2), (3) и (4) следует при этом, что распределение концентраций и распределение потенциала φ в двойном слое совпадают с таковыми в равновесном двойном слое. В частности, при $z_2 = z_3 = 1$ можно написать

$$c_2 = c_2^{(0)}e^{-\varphi}; \quad c_3 = c_3^{(0)}e^{\varphi};$$

$$\varphi = -2 \ln \frac{(e^{\psi_1/2} + 1) + (e^{\psi_1/2} - 1)e^{-x/\lambda}}{(e^{\psi_1/2} + 1) - (e^{\psi_1/2} - 1)e^{-x/\lambda}}. \quad (4)$$

Зная распределение потенциала, можно непосредственно проинтегрировать уравнение (1) для распределения концентрации реагирующих ионов. Это дает

$$c_1(x) = e^{z_1\varphi} \left(\text{const} + \frac{j}{Fz_1D_1} \int e^{-z_1\varphi} dx \right). \quad (5)$$

Формула (10) содержит две неизвестные постоянные — величину плотности тока j и константу интегрирования. Последняя должна быть определена из условия смыкания решения (10) и распределения концентрации в области $x > \lambda$. Вычисление дает, что $\text{const} = c_1^{(0)}$.

Подставляя в (10) распределение потенциала, можно получить окончательное выражение для $c_1(x)$. Исследование входящего в (10) интеграла показывает, что главный вклад в него дает область $x \ll \lambda$, в которой при $\psi_1 \gg 1$ выражение для φ может быть упрощено. Вычисление дает для $c_1(x_0)$

$$c_1(x_0) \cong e^{z_1\varphi} \left[c_1^{(0)} - \frac{2\lambda j}{(2z_1 - 1)D_1z_1F} \exp \left\{ -z_1\varphi - \frac{\psi_1}{2} \right\} \right]. \quad (6)$$

Граничное условие (7) дает

$$j = \frac{kc_1^{(0)} \exp \{ (z_1 + \alpha)\psi_1 - \alpha\varphi_0 \}}{1 + \frac{2\lambda k}{(2z_1 - 1)D_1z_1F} \exp \left\{ \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \psi_1 - \alpha\varphi_0 \right\}} \quad (7)$$

При этом потенциал на границе гелмгольцевского слоя ψ_1 (при $\psi_1 \gg 1$) выражается через потенциал электрода равновесным соотношением

$$\psi_1 \cong -2 \ln(-\varphi_0) + \text{const.} \quad (13)$$

При выполнении неравенства

$$1 \gg \frac{2\lambda k}{(2z_1 - 1) D_1 z_1 F} \exp \left\{ \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \psi_1 - \alpha \varphi_0 \right\} \quad (14)$$

формула (12) сводится к равновесной формуле, выведенной А. Н. Фрумкинским и Г. М. Флорианович, отвечающей кривой с минимумом. При больших значениях отрицательного потенциала электрода неравенство (14) обращается, и (12) переходит в предельное выражение

$$j_{\text{lim}} \simeq \frac{(2z_1 - 1) D_1 z_1 F}{2\lambda} \exp \left\{ \left(z_1 + \frac{1}{2} \right) \psi_1 \right\}, \quad (15)$$

полученное в нашей работе ⁽¹⁾ и отвечающее сравнительно медленному спадаанию j_{lim} с потенциалом электрода φ_0 .

Таким образом, полный ход $j(\varphi_0)$ выражается кривой с одним минимумом и одним максимумом. При известном значении констант сближение максимума и минимума может привести к появлению на кривой участка, в котором ток относительно мало изменяется в зависимости от φ_0 .

В этой работе мы не учитываем детальной структуры двойного слоя и возможные отличия локальных значений, зависящих от катиона, близлежащего к реагирующему аниону. Учет этого обстоятельства потребовал бы полного изменения методики расчета и не выполним при настоящем состоянии теории двойного слоя.

Переходя к сравнению формулы (12) с опытом, следует указать, что опыты с двух- и более зарядными анионами приводят либо к V-образным кривым (без последующего спада), либо в случае аниона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ^(3, 6) к кривым, сперва спадающим с ростом φ_0 , затем заканчивающимся широким плато.

Различие между теоретической формулой (12) и опытными данными может быть связано с тем, что не учитывается изменение ψ_1 -потенциала вдоль поверхности электрода, а также с изменением природы самого элементарного акта при переходе к более отрицательным потенциалам, например, вследствие изменений условий адсорбции или возрастания вероятности неадиабатических электронных процессов при высоких отрицательных зарядах поверхности.

Особенного внимания заслуживает вопрос об образовании ионных пар или комплексов ионов типа KS_2O_3^- в случае восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, на что уже обращалось внимание в ⁽¹⁾. При этом следует различать два предельных случая.

1) Случай, когда в реакции участвуют ионные пары, причем в объеме раствора сохраняется равновесие между ионными парами и их компонентами. В этом случае для трактовки вопроса может быть использовано уравнение (12), однако соответственно измененное, например, с уменьшенным на единицу значением z_1 .

2) В другом предельном случае можно предположить, что концентрация ионных пар в объеме раствора очень мала и что скорость реакции определяется скоростью их образования в пределах двойного слоя. Для этого необходимо, чтобы анионы с зарядом z_1 могли бы подходить к катионам, образующим гелмгольцевскую обкладку двойного слоя. В этих условиях скорость процесса должна была бы выражаться уравнением типа (15), если бы его удалось уточнить так, чтобы оно учитывало изменение потенциала вдоль поверхности электрода.

При участии в электродном процессе ионных пар может случиться, что природа реагирующей частицы изменяется при изменении потенциала.

Именно, с возрастанием отрицательного потенциала может возрастать доля ионных пар, участвующих в электродной реакции.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценное обсуждение вопросов, затронутых в этой заметке.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
1 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, ДАН, 67, № 2, 309 (1949). ² Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 51 (1949). ³ А. Н. Фрумкин, Г. М. Флоринанович, ДАН, 80, 907 (1951); ЖФХ, 29, 1827 (1955). ⁴ А. Н. Фрумкин, Zs. f. Elektrochem., 59, 807 (1955). ⁵ А. Н. Фрумкин, Proc. 2-d Congr. Surface Activity, London, 1957, p. 58. ⁶ А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева, Chem. Phys., 26, 1552 (1957). ⁷ А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1429. ⁸ А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. Моск. унив., сер. хим., № 4, 169 (1957). ⁹ А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 115, 75 (1957). ¹⁰ D. Grahame, Zs. f. Elektrochem., 62, 264 (1958).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Н. НИКИТИН, Г. В. РАКОВА и Н. В. МИХАЙЛОВА

**ОБ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭТИЛЛИТИЯ,
РАСТВОРЕННОГО В БЕНЗОЛЕ, ГЕКСАНЕ И ДИЭТИЛОВОМ ЭФИРЕ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 23 IX 1958)

Некоторые литийорганические соединения существуют в растворе в ассоциированном состоянии. Это было обнаружено различными методами, в частности криоскопическим ^(1,2) и методом инфракрасных спектров поглощения ^(2,3). Однако для этиллития криоскопические измерения не позволяют сделать однозначных выводов о строении образующихся комплексов. Так, в работе ⁽¹⁾ утверждается, что этиллитий в бензоле существует в виде димеров. Аналогичные измерения других авторов ⁽²⁾ приводят к выводу, что этиллитий существует в виде гексамеров.

Данные по инфракрасным спектрам поглощения также нуждаются в уточнении. Так, в кратком сообщении ⁽³⁾ полоса 875 см^{-1} , наблюдаемая этиллитии, растворенном в бензоле, относится к валентным колебаниям — Li ассоциированных молекул, а в работе ⁽²⁾ эта же полоса относится к неассоциированным молекулам. Кроме того, число полос поглощения, наблюдаемое в одной и той же области, в этих работах не совпадает.

В настоящей работе мы исследовали спектр поглощения этиллития в бензоле, гексане и диэтиловом эфире. Можно ожидать, что электроноцепторный кислород эфира способен образовывать комплекс с этиллитием.

Экспериментальная часть

Кристаллический этиллитий был получен из металлического лития и чистого этила в бензольном растворе с последующим удалением растворителя. Выделенный кристаллический $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ промывался три раза холодным гексаном и сушился в вакууме. Все операции проводились в атмосфере чистого очищенного азота. Полученный этиллитий растворялся в бензоле, гексане и диэтиловом эфире. Были приняты необходимые меры для предохранения $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ от разложения. Спектр поглощения растворенного этиллития снимался на однолучевом инфракрасном спектрометре с призмой из CaF_2 . Для исключения поглощения растворителя регистрация спектра производилась в двух одинаковых кюветах, имеющих толщину $d = 0,2\text{ мм}$. Одна из них была кювета переменной толщины, специально сконструированная нами ⁽⁴⁾. Регистрация спектра производилась путем последовательных измерений поглощения растворитель — раствор. Кювета постоянной толщины была достаточно герметична ⁽⁵⁾, и в процессе измерения заметного разложения этиллития не происходило. Прокладкой кюветы, определяющей толщину d , служил полиэтилен.

На рис. 1, I представлен спектр поглощения этиллития, растворенного в бензоле.

Для решения вопроса о том, ассоциированы ли в растворе бензола молекулы этиллития, а также какие полосы поглощения отвечают ассоциированным и неассоциированным связям, мы исследовали отношение оптических плотностей полос поглощения $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ при двух концентрациях. Пусть при концентрации этиллития C_1 оптическая плотность равна D_{C_1} , а при раз-

бавлении раствора в 2 раза ($C_2 = 1/2 C_1$) оптическая плотность равна D_{C_2} . Если не было ассоциации, то, согласно закону Ламберта — Бэрра, мы имели бы

$$\frac{D_{C_1}}{D_{C_2}} = \frac{kC_1d}{kC_2d} = 2. \quad (1)$$

Отношение (1) больше 2 для полос, отвечающих ассоциированным связям и меньше 2 для полос, отвечающих неассоциированным связям.

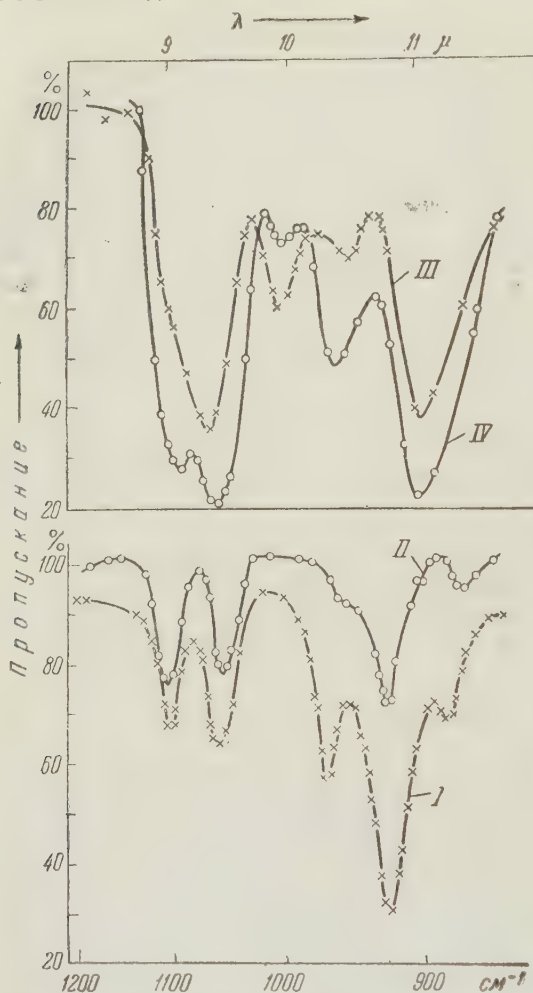


Рис. 1. Спектры поглощения этиллития. I — в бензоле, $C = 0,64$ мол/л, толщина кюветы $d = 0,2$ мм; II — в гексане, $C \approx 1,4$ мол/л, $d = 0,2$ мм; III — в диэтиловом эфире, $C = 1,7$ мол/л, $d = 0,06$ мм; IV — в бензоле с добавкой диэтилового эфира 7%, $C = 1,1$ мол/л, $d = 0,2$ мм

согласуется с работой (2), где указанная частота относится к неассоциированным молекулам.

На рис. 1, II представлен спектр поглощения C_2H_5Li , растворенного в гексане. Как видно, в гексане для C_2H_5Li наблюдаются те же полосы поглощения, как и в бензоле.

* Относить частоты в C_2H_5Li к характеристическим валентным колебаниям $C—Li$, как это было сделано в работах (2, 3), нельзя, так как эти частоты попадают в область колебаний $C—C$ -связей (см. (6)).

Приведем отношения оптических плотностей для полос поглощения этиллития, растворенного в бензоле, при двух концентрациях: $C_1 = 0,64$ мол/л и $C_2 = 0,32$ мол/л (толщина кюветы $d = 0,2$ мм).

ν в cm^{-1}	1104	1054	968	926	885
D_{C_1}/D_{C_2}	0,6	0,7	2,6	2,5	1,6

Эта оценка отношения D_{C_1}/D_{C_2} довольно груба, так как мы не учитывали перекрытия полос поглощения. Однако можно с уверенностью считать, что частоты 1104 и 1054 cm^{-1} характеризуют колебания неассоциированных молекул, поскольку интенсивности этих полос значительно увеличиваются с уменьшением концентрации траций C_2H_5Li .

Вероятно, частоты 1104 и 1054 cm^{-1} связаны с валентными колебаниями $C—C$ — не свободных молекул*. Частоты 968 и 926 cm^{-1} можно отнести к колебаниям $C—C$ — ассоциированных молекул, поскольку отношение (1) больше 2. Отнесение полосы 926 cm^{-1} к колебаниям ассоциированных молекул согласуется с работами (2, 3). В работе (3) частота 875 cm^{-1} (по нашим данным 885 cm^{-1}) отнесена к ассоциированным молекулам. Наши данные для частоты 885 cm^{-1} показывают, что отношение (1) для этой частоты равно 1,6. Этот результат

Нами исследовался спектр поглощения этиллития, растворенного в диэтиловом эфире. Такое исследование представляет интерес, поскольку имеются данные, согласно которым малые добавки эфира влияют на процесс каталитической полимеризации диеновых углеводородов (¹). Существует предположение, что этиллитий образует комплексное соединение с диэтиловым эфиром. Известно также, что кислород эфира способен к образованию межмолекулярной водородной связи. На рис. 1, III представлен спектр этиллития, растворенного в диэтиловом эфире. Как и в предыдущих опытах, поглощение растворителя исключалось.

В исследуемой области эфир сильно поглощает, и поэтому в полосах поглощения эфира приходилось работать при максимальных щелях. В этом случае возникает опасность, что регистрируемый спектр C_2H_5Li в эфире сильно искажен. В настоящей работе нас в основном интересовали те изменения в спектре C_2H_5Li , которые имеют место при его растворении в диэтиловом эфире по сравнению с бензольным раствором. В связи с этим был дополнительно получен спектр C_2H_5Li в бензоле, причем регистрация спектра велась при тех же условиях, как и в случае эфирного раствора (одинаковые щели и близкие отбросы стрелки самописца ЭПП-09; коэффициент усиления усилителя при этом уменьшался). Применяя такие условия регистрации спектра, мы получили практически такой же спектр для C_2H_5Li в бензоле, как и спектр, полученный при более узких щелях и изображенный кривой I. Сравнивая спектр C_2H_5Li в бензоле и в эфире (см. рис. 1), мы видим, что при растворении его в эфире наблюдаются значительные изменения в положении и числе полос поглощения. Можно считать, что наблюдаемые изменения в поглощении C_2H_5Li , растворенного в диэтиловом эфире, связаны с образованием ассоциатов этиллитий — эфир. Нами также исследовался спектр поглощения C_2H_5Li , растворенного в бензоле с добавкой диэтилового эфира (7%).

Как видно из рис. 1, IV, здесь также наблюдаются полосы поглощения, присутствующие на кривой III. Это можно объяснить тем, что и в бензольном растворе имеется достаточное количество молекул C_2H_5Li , которые ассоциированы с добавленным в раствор эфиром.

Нами была сделана попытка исследовать спектр поглощения C_2H_5Li , растворенного в диоксане. Результаты исследования позволяют считать, что при комнатной температуре C_2H_5Li химически реагирует с диоксаном.

Мы выражаем благодарность А. А. Короткову за предложенную тему и М. В. Волькенштейну за ценные советы.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР



Поступило
17 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Б. Пиотровский, М. П. Ронина, ДАН, 115, № 4, 737 (1957).
² T. L. Brown, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 79, 1859 (1957). ³ А. Родионов, Д. Шигорин, Т. Талалаева, К. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 120. ⁴ В. Н. Никитин, Приборы и техн. эксп. (1959), в печати. ⁵ В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, № 5, 644 (1933). ⁶ М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955, стр. 426. ⁷ К. Б. Пиотровский, Тез. докл. IX конфер. по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, М., 1956, стр. 51.

Е. Е. СЕГАЛОВА, З. Д. ТУЛОВСКАЯ, Е. А. АМЕЛИНА
и академик П. А. РЕБИНДЕР

О ПРИЧИНАХ СНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМИНАТА, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Один из существенных недостатков глиноземистого цемента заключается в том, что при твердении в условиях повышенных температур он дает пониженную механическую прочность. Исследование процессов кристаллизационного структурообразования в суспензиях монокальцевого алюмината $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (СА) * — основного минерала глиноземистого цемента, подтвер-

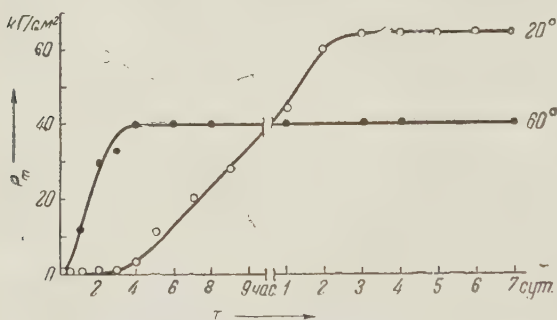


Рис. 1. Кинетика структурообразования в суспензиях СА при 20 и 60°. P_m — пластическая прочность (1-3). Состав суспензии 5% СА, 95% молотого кварцевого песка и 30% воды на сухую смесь

дило, что всегда при повышенной температуре образуется структура твердения с пониженной прочностью (рис. 1). Обычно это объясняли ускорением переноса неустойчивого двухкальцевого гидроалюмината, образующегося при гидратации СА, в устойчивую форму — трехкальцевый гидроалюминат (4, 5). Однако термографическое исследование продуктов гидратации показало, что при 20°, и при 60° образуется одно и то же соединение

Это согласуется с результатами исследований ряда других авторов (6).

Следовательно, создание при повышенной температуре кристаллизационной структуры с пониженной прочностью объясняется не возникновением иного соединения, а изменением условий выкристаллизовывания гидрата, образующего эту структуру. Действительно, максимальная прочность в исследуемых суспензиях монокальцевого алюмината достигалась при 20° к 3—4 суткам, а при 60° к 3—4 час. (рис. 1). Соответственно к этому же времени заканчивались процессы гидратации. Такое значительное ускорение процесса при повышении температуры может вызываться изменением величины и кинетики пересыщения в твердеющей суспензии, что в основном и определяет характер процессов структурообразования, протекающих в ней (1-3).

Пересыщения, возникающие в суспензиях СА, измерялись рядом авторов путем определения в жидкой фазе суспензии содержания CaO и Al_2O_3 (7-10). Однако ни в одной из этих работ не отмечается наличие максималь-

* Для этих опытов использовались, как принято в нашей лаборатории (1-3), суспензии, содержащие, помимо вяжущего, большое количество (80—95%) инертного наполнителя — молотого кварцевого песка.

ного устойчивого пересыщения, которое можно рассматривать как условную растворимость безводного соединения. Все авторы пришли к выводу о неустойчивости пересыщений, возникающих в суспензиях СА. Следует отметить, что в этих исследованиях обычно применялись суспензии какой-нибудь определенной концентрации, что и не позволяло авторам определить величину максимального пересыщения, не зависящую от концентрации суспензии СА.

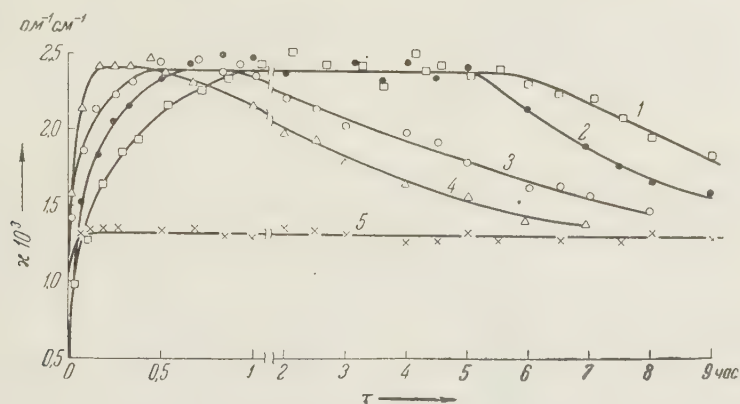


Рис. 2. Кинетика удельной электропроводности при 20° в суспензиях, содержащих в 125 мл воды: 1—3,5 г СА; 2—9,4 г СА; 3—12,5 г СА; 4—18,25 г СА; 5—5 г C₂A·aq

Изучение кинетики пересыщений проводилось нами кондуктометрическим методом при оптимальной скорости перемешивания (400 об/мин). Для предохранения суспензий от карбонизации все измерения проводились в атмосфере азота.

Из рис. 2 видно, что во всех достаточно концентрированных суспензиях устанавливается постоянный уровень электропроводности, соответствующий максимальному пересыщению или условной растворимости безводного СА. В суспензиях СА постоянный уровень пересыщения достигается быстрее, чем в суспензиях трехкальцевого алюмината⁽¹¹⁾, но значительно медленнее, чем в суспензиях полуводного гипса⁽²⁾. Скорость достижения максимального пересыщения сильно возрастает с увеличением концентрации суспензии.

На наличие устойчивых пересыщений, не зависящих от концентрации суспензии, указывают и результаты количественного определения концентраций СаО и Al₂O₃ в жидкой фазе суспензии в то время, когда электропроводность в ней достигла своего максимального значения. Пробы для анализов отбирались из той же суспензии, в которой измерялась электропроводность. Результаты анализов (табл. 1) позволили не только подтвердить существование устойчивых пересыщений в суспензиях СА, но и количественно их охарактеризовать.

Величина максимального пересыщения при 20° соответствует содержанию в растворе 3,12 г/л СА; ее следует принять за условную растворимость СА при этой температуре. Полученные данные показывают, что СА растворяется конгруэнтно: соотношение концентраций СаО и Al₂O₃ в

Таблица 1

Исходн. вещ-во	Т-ра опыта в °С	Время отбора пробы	СаО в г/л	Al ₂ O ₃ в г/л	СаО/Al ₂ O ₃
СА	20±0,3	30 мин.	1,10	2,01	0,99
		1 час	1,03	2,02	0,91
		2 часа	1,09	2,09	0,95
		4 часа	1,06	2,07	0,93
C ₂ A·aq	20±3	4 суток	0,26	0,23	2,15
		6 мин.	0,53	0,85	1,14
		20 мин.	1,40	2,02	1,25
		30 мин.	1,35	2,27	1,06
		50 мин.	1,49	2,50	1,09
C ₂ A·aq	60±3	2 часа	0,27	0,23	2,11

жидкой фазе суспензии равно 1, что соответствует их соотношению в безводном соединении.

Параллельно была определена растворимость гидрата $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ($\text{C}_2\text{A} \cdot \text{aq}$), полученного путем гидратации СА при 20° . Она оказалась равной 0,49 г C_2A на 1 л раствора, что хорошо совпадает с литературными данными ⁽⁸⁾. Соотношение концентраций СаО и Al_2O_3 отвечает двухкатициевому гидроалюминату ($\text{СаО}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$).

Аналогичные опыты были проведены нами при 60° . Первоначально при измерении электропроводности постоянный уровень пересыщения обнару-

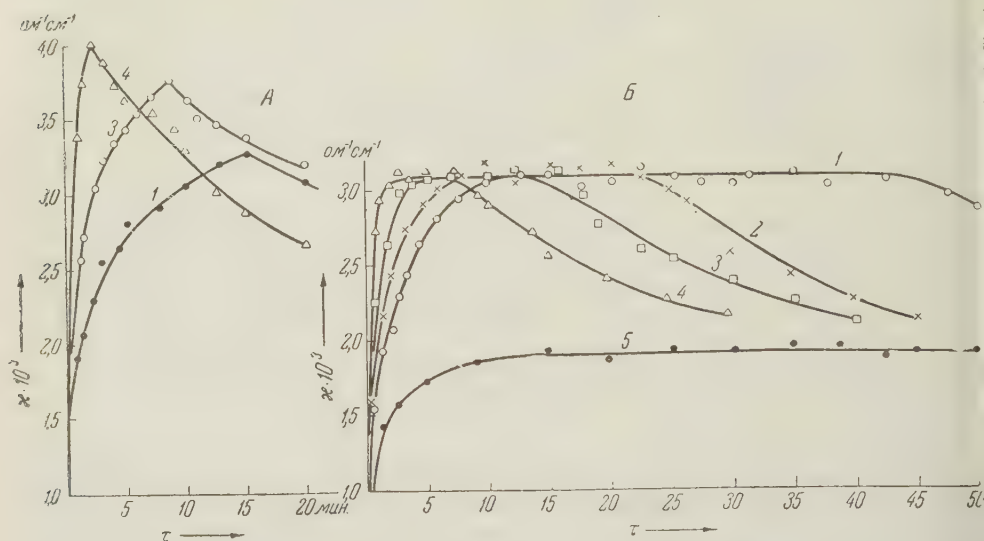


Рис. 3. Кинетика удельной электропроводности при 60° в суспензиях СА. А — в чистой воде, Б — в 0,003% растворе ССБ. В 125 мл жидкой фазы суспензии содержится: 1 — 1,5 г СА; 2 — 2,5 г СА; 3 — 3,5 г СА; 4 — 5,0 г СА; 5 — 1,5 г $\text{C}_2\text{A} \cdot \text{aq}$

жен не был (рис. 3А). На кривых изменения электропроводности отмечался явный максимум, причем с увеличением концентрации суспензии максимум резко увеличивался и достигался в более короткие сроки.

Обычно такого рода кривые изменения пересыщений в суспензиях СА наблюдаются при высокой концентрации суспензии, когда процесс гидратации протекает так интенсивно, что постоянный уровень пересыщения практически не может быть обнаружен ^(8,10). При наблюдении же за пересыщением путем измерения электропроводности это явление осложняется тем, что, вследствие резкого ускорения гидратации, за митый промежуток времени выделяется большое количество тепла, что приводит к временному подъему температуры, а следовательно, и электропроводности. Таким образом, в этом случае резкий подъем электропроводности может быть не связан с увеличением концентрации ионов в растворе.

Эти опыты с несомненностью показали, что скорость растворения с повышением температуры резко увеличивается, но они не дали возможность определить величину устойчивого пересыщения. Для достижения этой цели необходимо было замедлить растворение СА, не изменяя, однако температуры опыта. С этой целью в суспензию были введены добавки поверхностно-активного вещества — сульфитно-спиртовой барды (ССБ), малые добавки которого, целиком адсорбируясь на частицах исходного соединения, практически не изменяют электропроводности суспензии ⁽¹¹⁾. Наиболее удобной оказалась добавка, соответствующая 0,003% раствор ССБ. Предварительно измеренная электропроводность самого раствора ССБ оказалась ничтожной по сравнению с электропроводностью суспензии

Измерение электропроводности при 60° показало, что в этих условиях, так же как и при 20°, в процессе гидратации СА образуются устойчивые пересыщения по отношению к его гидратной форме (рис. 3Б). Максимальный уровень пересыщений не зависит от концентрации суспензий и быстрее достигается при ее увеличении. При 60° процесс гидратации протекает значительно быстрее вследствие чрезвычайно сильного повышения скорости растворения СА.

Проведенные параллельно химические анализы по определению концентраций CaO и Al_2O_3 в жидкой фазе суспензии дали возможность количественно оценить величину максимального пересыщения, т. е. условную растворимость СА, при 60° (табл. 1). Оказалось, что условная растворимость СА при 60° незначительно превышает соответствующее значение при 20° и равна 3,67 г/л СА.

При 60° растворимость гидроалюмината, полученного гидратацией СА при этой температуре, практически не отличается от растворимости гидроалюмината при 20° и составляет 0,50 г/л C_2A . Это хорошо согласуется с титратурными данными (8).

Результаты этих опытов показывают, что резкое ускорение гидратации и структурообразования в суспензиях СА при повышении температуры связано в основном с ускорением его растворения, так как изменение пересыщения за счет повышения растворимости при этом очень незначительно.

При исследовании процессов структурообразования в суспензиях полутвердого гипса (1) было показано, что при сильном измельчении исходного вяжущего прочность структуры твердения падает. Это же явление наблюдается в данном случае. Как сильное измельчение исходного вяжущего, так и особенно повышение температуры вызывают резкое ускорение его растворения. При этом в твердеющей суспензии относительно дольше сохраняются высокие пересыщения, что приводит к чрезмерному измельчению кристалликов, составляющих структуру твердения, и резкому снижению прочности.

Кафедра коллоидной химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, 110, № 5 (1956). ² Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, 114, № 3 (1957). ³ Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьева, П. А. Ребиндер, ДАН, 113, № 1 (1957). ⁴ О. М. Астреева, Л. Я. Лопатникова, Изучение процессов гидратации методом петрографического анализа, 1954. ⁵ П. П. Будников, И. В. Кравченко, Колл. журн., 13, № 6 (1951). ⁶ В. А. Тихонов, И. С. Ингульская, Е. В. Зданевич, Докл. Львовск. политехн. инст., 1, в. 1 (1955). ⁷ L. S. Wells, J. Res. Bur. Stand., 1, 6 (1928). ⁸ J. Brosard, Chim. et Ind., 59, 431 (1948). ⁹ R. H. Boque, The Chemistry of Portland Cement, N. Y., 1952. ¹⁰ А. М. Кузнецов, А. И. Соснина, Изв. Естеств.-научн. инст. при Пермск. гос. унив., 13, в. 6 (1952); А. М. Кузнецов, Изв. Естеств.-научн. инст. при Пермск. гос. унив., 14, в. 1 (1957). ¹¹ Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьева, П. А. Ребиндер, ДАН, 117, № 5 (1957).

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и Г. Д. ЗАКУМБАЕВА

ВЛИЯНИЕ ГАЛОИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

Влияние солей на скорость каталитического гидрирования в растворах мало изучено (^{1,2}). Мы исследовали гидрирование циклогексена на скелетном никелевом катализаторе (0,3 г) в растворах 0,01; 0,1; 0,5 и 1 N KCl, KBr и KJ в 50% этиловом спирте при температурах 20, 30 и 40°. Для сравнения проводились опыты в 50% этиловом спирте без добавок. Наряду с кинетикой поглощения водорода измерялся потенциал порошкообразного катализатора (³).

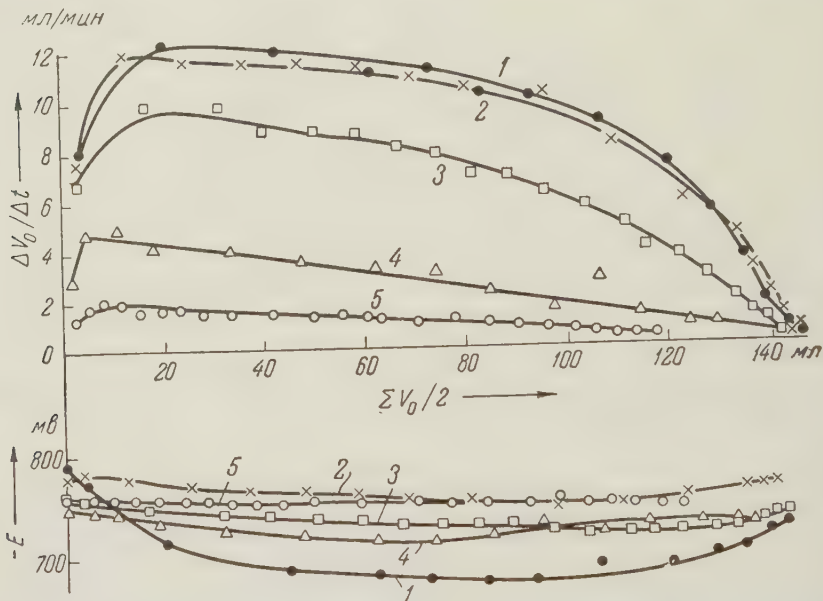


Рис. 1. Влияние KCl на гидрирование циклогексена на Ni-катализаторе (0,3 г). Растворитель 50% этиловый спирт. $T_{оп} = 20^\circ$. 1—50% спирт, 2—0,01N KCl, 3—0,1 N KCl, 4—0,5 N KCl, 5—1 N KCl

ния проводились опыты в 50% этиловом спирте без добавок. Наряду с кинетикой поглощения водорода измерялся потенциал порошкообразного катализатора (³).

На рис. 1 представлены кинетические и потенциальные кривые, полученные при гидрировании циклогексена в присутствии KCl при 20°. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации KCl скорость гидрирования снижается. Потенциал катализатора при гидрировании циклогексена в 50% спирте без добавок смещается в анодную область на 90 мВ. Потенциальные кривые в присутствии добавок KCl сдвигаются в отрицательную сторону. Необходимо отметить, что с увеличением концентрации KCl падение потенциала ΔE уменьшается.

На рис. 2 представлены кинетические и потенциальные кривые, полученные при гидрировании циклогексена в присутствии KBr. Как видно из рис. 1 и 2, влияние KCl и KBr почти одинаково; некоторое различие наблюдается лишь для потенциальных кривых. Обратимый водородный

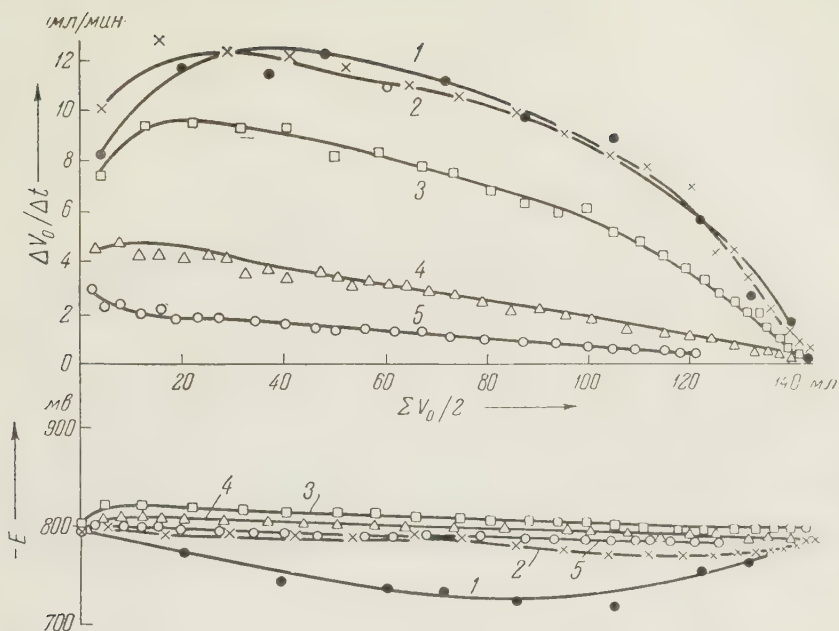


Рис. 2. Влияние KBr на гидрирование циклогексена на Ni-катализаторе (0,3 г). Растворитель 50% этиловый спирт. $T_{\text{оп}} = 20^\circ$. 1—50% спирт, 2—0,01 N KBr, 3—0,1 N KBr, 4—0,5 N KBr, 5—1 N KBr

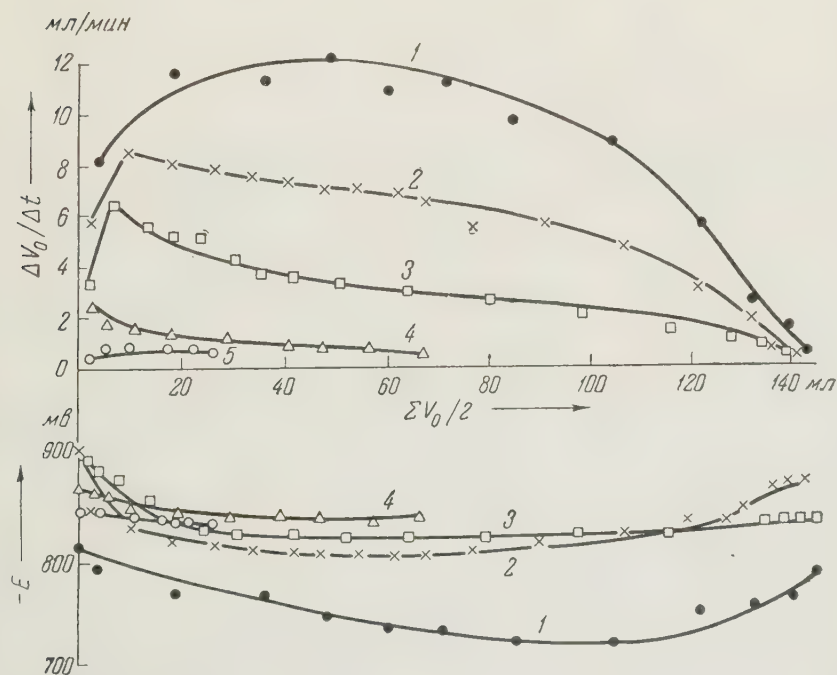


Рис. 3. Влияние KJ на гидрирование циклогексена на Ni-катализаторе (0,3 г). Растворитель 50% этиловый спирт. $T_{\text{оп}} = 20^\circ$. 1—50% спирт, 2—0,01 N KJ, 3—0,1 N KJ, 4—0,5 N KJ, 5—1 N KJ

потенциал в растворе KCl для всех изученных концентраций KCl достигает 760—770 мв, а в растворе KBr он равен 800 мв. Падение потенциал ΔE в течение реакции больше в растворе KBr.

Таким образом, гидрирование циклогексена в присутствии добавок KCl и KBr идет при более отрицательных потенциалах и скорость гидрирования соответственно падает. По-видимому, это связано с уменьшением адсорбции циклогексена на каталитической поверхности в присутствии добавок.

Энергия активации реакции гидрирования циклогексена с увеличением концентрации добавок растет с 2 до 6 ккал/моль.

Как видно из рис. 3, добавки KJ еще более резко снижают скорость гидрирования циклогексена. Зависимость скорости гидрирования от концентрации и природы аниона связана, по-видимому, с экранированием каталитической поверхности анионами, которая затрудняет адсорбцию гидрируемого вещества и соответственно увеличивает концентрацию водорода. Чем больше концентрация и радиус аниона, тем сильнее он экранирует поверхность катализатора.

Величина потенциала катализатора растет в ряду добавок: $Cl^- < Br^- < J^-$.

Измерения pH рабочих сред показали, что после опыта pH несколько изменяется (см. табл. 1), а именно: в растворе KCl среда подкисляется, а в растворе KBr и KJ подщелачивается. Изменение pH среды после опыта объясняется, по-видимому, изменением в строении двойного слоя.

Таблица 1

Анион	Радиус в Å	Средство к электроду в ккал.	Концентрация галоида в N	pH до опыта	pH после опыта	Обратим. водородн. потенциал катализатора в мв
Cl ⁻	1,81	86	0,1	6,8	6,5	760
Br ⁻	1,96	84	0,1	6,9	7,8	800
J ⁻	2,2	76	0,1	7,3	8,3	870

А. Н. Фрумкин с сотр. показано (⁴), что при адсорбции катиона из нейтрального раствора на поверхности электрода раствор подкисляется, а при адсорбции анионов подщелачивается.

На основании измерения pH можно предполагать, что в растворе KCl на поверхности никелевого катализатора адсорбируется катион калия, адсорбция катиона по кривым заряжения (^{1,2}) увеличивает энергию связанного адсорбированного водорода с катализатором.

В растворах KBr и KJ, наоборот, происходит адсорбция аниона (⁶), адсорбция анионов на отрицательно заряженной поверхности еще больше повышает катодный потенциал. По-видимому, анион образует с Ni диполь, в котором электронное облако аниона смещено к Ni, поэтому адсорбированный водород становится более слабо связанным с каталитической поверхностью (¹). Меньшее значение обратимого водородного потенциала в KBr связано, во первых, с большим средством Br⁻ к электрону и, во вторых, с его меньшей адсорбционной способностью.

Энергия связи адсорбированного водорода уменьшается в ряду галогенов: $Cl^- < Br^- < J^-$.

Институт химических наук
Академии наук КазССР

Поступило
25 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Т. Erdey-Gruz, K. Zimmer, Magyar kem folyoirat, 62, 9, 302 (1956).
- 2 К. Hoshino, J. Miyata, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 59, № 2, 236 (1956).
- 3 Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, ЖФХ, 28, 361 (1952). 4 А. Н. Фрумкин, Книжка электродных процессов, М., 1952, стр. 24; А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 773 (1936); А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 14, 1200 (1940); А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Acta Physicochim. URSS, 3, 701 (1933).
- 5 Б. В. Эршлер, ЖФХ, 14, 708 (1940). 6 K. Schwabe, K. Wagner, Ch. Weismantel, Zs. phys. Chem., 206, 5—6, 309 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ЦЕПАЛОВ и В. Я. ШЛЯПИНТОХ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ КОНСТАНТ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА МЕТОДОМ ПРЕРЫВИСТОГО
ОСВЕЩЕНИЯ

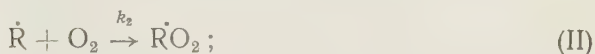
(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 X 1958)

Согласно современным представлениям, окисление углеводородов в жидкой фазе идет по цепному механизму с образованием гидроперекиси в качестве первичного стабильного продукта окисления (1). При невысоких температурах гидроперекись является и конечным продуктом реакции. Схема реакции в этом случае имеет вид:

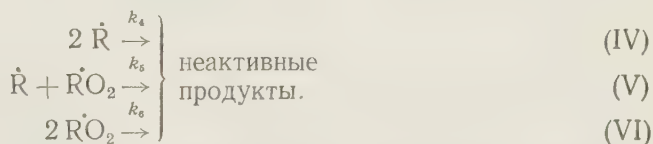
Инициирование цепи

Образование радикалов \dot{R} или \dot{RO}_2 , скорость w_i . (I)

Продолжение цепи



Обрыв цепи



Здесь RH — углеводород, \dot{R} и \dot{RO}_2 — алкильный и перекисный радикалы.

Эта схема в случае длинных цепей приводит к следующему выражению для скорости реакции (2):

$$\left(\frac{d[O_2]}{dt} \right)^{-2} = w_i^{-1} (k_2^{-2} k_4 [O_2]^{-2} + 2k_2^{-1} k_3^{-1} k_5 [RH]^{-1} [O_2]^{-1} + k_3^{-2} k_6 [RH]^{-2}). \quad (1)$$

Если концентрация кислорода $[O_2]$ достаточно велика, то уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = w_i^{1/2} k_3 k_6^{-1/2} [RH]. \quad (2)$$

В случае коротких цепей к правой части (2) нужно прибавить скорость инициирования w_i .

Уравнение (2) содержит 3 неизвестных: w_i , k_3 и k_6 . Соответственно для раздельного определения этих величин нужно иметь 3 независимых соотношения.

Проводя окисление в стационарных условиях освещения, обычными кинетическими методами можно измерить значения w_i и $d[O_2]/dt$ и получить таким образом соотношение между константами k_3 и k_6 . Для раздельного определения этих констант необходимо иметь еще одно независимое соотношение. Такое соотношение можно было бы получить, измеряя концентрацию радикалов RO_2 ($[RO_2] = \sqrt{w_i/k_6}$). Однако в исследуемой реакции концентрация $[RO_2]$ слишком мала, и ее не удастся измерить прямыми методами. По этой причине в нашей работе для получения недостающего соотношения применен специальный метод — метод прерывистого освещения.

Теория метода прерывистого освещения подробно изложена в обзоре⁽³⁾. С помощью этого метода можно измерить среднее время жизни цепи, или, что то же, среднее время жизни радикалов τ . По определению

$$\tau = \frac{[\dot{RO}_2]}{k_6 [\dot{RO}_2]^2} = \frac{1}{k_6 [\dot{RO}_2]}.$$

Учитывая, что $k_6 [\dot{RO}_2]^2 = \omega_i$, имеем соотношение

$$\tau = \frac{1}{V k_6 \omega_i}, \quad (3)$$

из которого k_6 вычисляется по известным значениям τ и ω_i .

Методика проведения опытов. Скорость реакции измерялась по поглощению кислорода в вакуумной установке с автоматической регулировкой давления и автоматической записью (см. рис. 1, где 1—источник света, 2, 6—линзы, 3, 7—светофильтры, 5—диафрагма). Регулировка давления осуществлялась с помощью манометра 12, имеющего контакты k и l , которые через усилитель тока соединены с электролизером

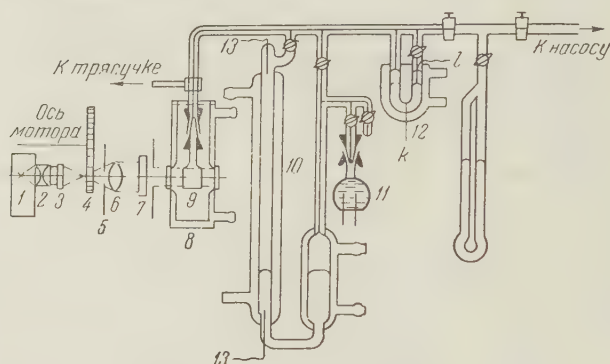


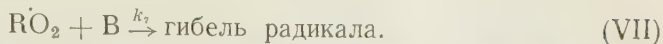
Рис. 1. Схема установки

11. Для автоматической записи скорости реакции внутри газовой бюретки 10 натянута платиновая проволока, через которую течет ток постоянной силы. Выводы 13 этой проволоки соединены с ЭПП-09.

В качестве источника использовалась ртутная лампа СВДШ-250, питаемая постоянным током. Как видно из рис. 1, свет ($\lambda > 380$ мμ), проходя через соответствующую оптическую систему, падает параллельным пучком на реакционный сосуд 9 (объем 5,5 см³), расположенный в термостате 8. Для прерывания света применялся диск 4 с прорезями (отношение светового промежутка к темновому 1:3). Длительность светового импульса могла изменяться в пределах от 0,002 до 10 сек. При проведении опыта реакционный сосуд встряхивался в направлении пучка света с частотой ~8 циклов в секунду. При такой частоте диффузия кислорода в жидкую фазу не лимитировала реакции. Этилбензол очищался встряхиванием с 5% олеумом, затем с метабисульфитом натрия, после чего многократно промывался водой, сушился металлическим натрием и перегонялся при 15 мм. Для определения скорости инициирования использовались ингибиторы: α-и β-нафтолы марки ч. д. а. Сенсibilизатором служил антрахинон марки х. ч. Концентрация антрахинона в этилбензоле $1,4 \cdot 10^{-4}$ мол/л. При такой концентрации поглощалось менее 9% падающего света. Опыты проводились при $P_{O_2} = 1$ атм. в интервале температур 0 — 90°. Глубина превращения этилбензола не превышала 0,5%. В отсутствие сенсibilизатора скорость фотохимической реакции близка к нулю.

Определение скорости инициирования. В присутствии ингибитора, реагирующего с радикалом RO_2 , в схему процесс

кисления дополнительно вводится реакция



Скорость ингибированной реакции при достаточной большой концентрации ингибитора

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = w_i \left(1 + \frac{k_3[\text{RH}]}{k_7[\text{B}]} \right), \quad (4)$$

где $[\text{B}]$ — концентрация ингибитора.

Из (4) видно, что $d[\text{O}_2]/dt$ линейно зависит от $1/[\text{B}]$. В пределе при $1/[\text{B}] = 0$ $d[\text{O}_2]/dt = w_i$. Полученная в опытах зависимость $d[\text{O}_2]/dt$ от $1/[\text{B}]$ приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, зависимость (4) достаточно хорошо выполняется. Тот факт, что прямые для двух ингибиторов при разных температурах сходятся в одной точке, свидетельствует, что добавки этих ингибиторов не изменяют самой скорости иницирования * и что скорость иницирования не зависит от температуры.

Последнее обстоятельство было использовано для прямого измерения величины w_i . Была измерена зависимость скорости реакции от температуры (рис. 3). По ходу полученной кривой видно, что при достаточно низких температурах (5—15°) скорость реакции от температуры не зависит. В этой области температур длина цепи близка к нулю и $d[\text{O}_2]/dt = w_i$. Независимость от температуры величины

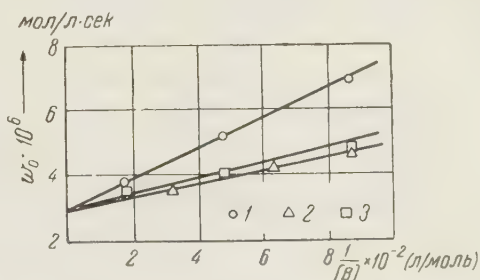


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации ингибитора 1 — β -нафтол, 70°; 2 — α -нафтол, 70°; 3 — β -нафтол, 29°

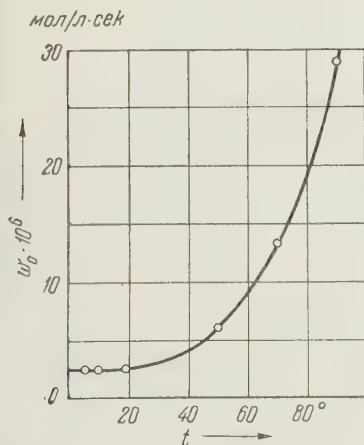


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от температуры

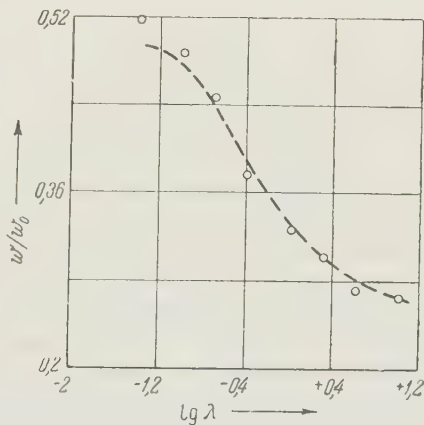


Рис. 4. Определение времени жизни радикалов RO_2 . Точки — экспериментальные данные при 70°; штрихами дана теоретическая кривая для $\tau = 0,13$ сек.

w_i объясняется тем, что в нашей работе применялось фотохимическое иницирование. Опыты показали, что значения w_i , полученные ингибиторным методом и из зависимости скорости реакции от температуры, практически совпадают. В дальнейшем скорость иницирования определялась вторым методом, так как он при меньшей затрате времени дает более точные результаты.

* Данный метод определения w_i описан в работе (4).

Определение времени жизни перекисных радикалов. На рис. 4 приведена одна из кривых, полученных методом прерывистого освещения. Эта кривая изображает зависимость w/w_0 от $\lg t$, где w — скорость реакции при прерывистом освещении, w_0 — скорость реакции при непрерывном освещении и λ — длительность светового импульса в секундах. Теоретическая кривая для $\tau = 0,13$ сек. построена по различным данным⁽³⁾. Как видно из рисунка, экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на теоретическую кривую.

Таблица 1

Т-ра, °C	$w_i \cdot 10^6$, мол. л.·сек	$(w_0 - w_i) \times$ $\times 10^6$, мол. л.·сек	τ , сек.	$\tau \sqrt{w_i} \cdot 10^3$
70	2,63	11,4	0,148	2,2
	1,98	9,8	0,142	2,0
	2,48	11,0	0,139	2,2
90	2,14	24,5	0,133	1,9
	2,24	25,0	0,143	2,1
	0,15	6,1	0,574	2,2

Из соотношения (3) следует, что

$$\tau \sqrt{w_i} = \frac{1}{\sqrt{k_6}} = \text{const}$$

при данной температуре. Значения величины $\tau \sqrt{w_i}$, полученные при разных w_i и двух температурах (70 и 90°) приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что в пределах ошибок опыта константа k_6 при 70 и 90° имеет одну и ту же величину.

Поэтому в дальнейшем принимается, что энергия активации реакции рекомбинации $E_6 = 0$.

По среднему значению константы k_7 и по измеренным значениям $d[\text{O}_2]/dt$ при разных температурах определена константа скорости k_3 по формуле (2) а затем из (4) — значение k_7 для α - и β -нафтолов:

$$k_3 = 1,2 \cdot 10^{-13} e^{-11400/RT} \text{ см}^3/\text{сек},$$

$$k_6 = 3,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{сек},$$

$$k_7 = 3,5 \cdot 10^{-12} e^{-7900/RT} \text{ см}^3/\text{сек} \text{ (для } \beta\text{-нафтола)},$$

$$k_7 = 8,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек} \text{ (для } \alpha\text{-нафтола при } 70^\circ).$$

Из общих соображений можно ожидать, что реакционная способность различных радикалов $\text{R} - \text{O} - \text{O} \cdot$ не должна сильно зависеть от природы углеводного радикала $\dot{\text{R}}$, поскольку он удален от места свободной валентности. Действительно, сопоставление значений констант k_6 , полученных разными авторами, показывает, что они для большинства углеводородов различаются сравнительно мало. Значения k_6 для этилбензола и тетралина⁽⁴⁾ практически совпадают. Для ряда непредельных углеводородов константа k_6 на 1—1,5 порядка меньше⁽⁵⁾. Исключение составляют кумол⁽⁶⁾ ($k_6 = 6,6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{сек}$).

В литературе отсутствуют значения константы k_7 для α - и β -нафтолов. По данным работы⁽⁴⁾ мы вычислили k_7 для реакции β -нафтола с пероксидным радикалом тетралина $k_7 = 3,3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{сек}$ (при 25°). По нашим данным для этилбензола $k_7 = 0,6 \cdot 10^{-17}$ (при 25°), так что различие в константах k_7 также невелико.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
20 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэл, Усп. хим., 26, 416 (1957). ² L. Bateman, Quart. Rev. London Chem. Soc., 8, 1 (1954). ³ G. M. Burnett, H. W. Melville, Technique of Organic Chemistry, 1953, p. 133. ⁴ C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc., A, 198, 252 (1949). ⁵ H. R. Cooper, H. W. Melville, J. Chem. Soc., 1951, 1984, 1952, 1984, 1953. ⁶ H. W. Melville, S. Richards, J. Chem. Soc., 1954, 944.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. С. МОДЕЛЬ

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛОВ ТИТАНА
В ТИТАНОВЫХ ШЛАКАХ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 4 X 1958)

Для установления фазового состава титаносодержащих шлаков было проведено рентгенографическое исследование промышленных шлаков и подобных им по составу синтетических образцов*.

Последние представляли собой сплавы окисных систем: $MgO - TiO_2$, $FeO - TiO_2$, $CaO - TiO_2$, $Al_2O_3 - TiO_2$, $MgO - CaO - TiO_2$, $FeO - MgO - Al_2O_3 - TiO_2$, $CaO - TiO_2 - SiO_2$, $CaO - TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$, выплавленные в восстановительных условиях, вследствие чего их фазовый состав не отвечал равновесным диаграммам состояния.

Наряду с химическими соединениями, характерными для равновесных систем, в промышленных шлаках и в имитирующих их состав синтетических образцах (синтетических шлаках) присутствуют низшие окислы титана. От содержания и природы последних зависят технологические свойства шлаков, чем и определяется необходимость изучения закономерностей образования этих окислов в различных шлаковых системах.

В связи с поставленной задачей в настоящей работе дается характеристика низших окислов титана, образующихся в шлаках в зависимости от состава системы и степени восстановления при плавке, а присутствующие в шлаках химические соединения, отвечающие равновесным диаграммам состояния, не описываются. В результате исследования установлено, что во всех изученных шлаковых системах, выплавленных в сильно восстановительных условиях, наблюдается образование хорошо известных модификаций TiO (структура типа $NaCl$) и Ti_2O_3 (структура типа $\alpha = Al_2O_3$).

При более умеренном восстановлении в шлаках образуется окисел Ti_3O_5 . Для него известны две модификации, причем, по данным настоящей работы, образование той или иной формы этого окисла зависит от состава системы.

Модификация Ti_3O_5 , аносовит⁽¹⁾, образуется в системах $MgO - TiO_2$, $FeO - TiO_2$, $Al_2O_3 - TiO_2$, $MgO - CaO - TiO_2$, $FeO - MgO - Al_2O_3 - TiO_2$, $CaO - TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$.

При той же степени восстановления в системах $CaO - TiO_2$ и $CaO - TiO_2 - SiO_2$ образуется другая модификация Ti_3O_5 , неизменно получающаяся в системе $TiO - TiO_2$ при восстановлении TiO_2 ⁽²⁻⁴⁾.

Дальнейшее уменьшение степени восстановления при плавке указанных систем ($CaO - TiO_2$, $CaO - TiO_2 - SiO_2$, $TiO - TiO_2$) приводит к образованию окисла Ti_6O_{11} ($Ti_2O_3 \cdot 4TiO_2$) и далее к образованию твердых растворов на основе рутила (TiO_2). В шлаковых системах, содержащих аносовит ($MgO - TiO_2$ и все остальные), при уменьшении степени восстановления окисел Ti_6O_{11} не образуется, а наряду с аносовитом появляется утил (или твердые растворы на его основе).

* Работа является частью комплексного исследования титановых шлаков, проводимого в Институте металлургии АН СССР. Шлаки изученных систем были синтезированы Б. Дмитриевским, Т. И. Уколовой, И. А. Карязиным. Минералогическое исследование проводилось А. В. Рудневой и Т. Я. Малышевой.

Вопрос о существовании в двойной системе $TiO - TiO_2$ окисла со структурой аносовита может быть, однако, решен окончательно лишь путем проведения съемки рентгенограмм при высоких температурах.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
29 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Русаков, Г. С. Жданов, Тр. Инст. кристаллографии АН СССР, в. 9 (1954). ² Н. Е. Филоненко, В. И. Кудрявцев, И. В. Лавров, ДАН, № 3, 561 (1952). ³ В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, ЖФХ 29, в. 4, 597 (1955). ⁴ Г. С. Модель, Т. П. Уколова, Журн. неорг. хим., 2, в. 9 (1957). ⁵ Р. Еггер, Zs. f. Elektrochem., 45, 362 (1939). ⁶ А. В. Руднева, М. С. Модель, Я. Малышева, ДАН, 115, № 1, 141 (1957). ⁷ К. Х. Тагиров, А. В. Руднева, М. С. Модель, Е. Б. Дмитриевский, Тр. Инст. металлургии АН СССР, 1 (1956). ⁸ С. Н. Моогс, Н. Sigurdson, J. Metals, 1, № 12 (1949).

К. Г. ВОЙНОВСКИЙ-КРИГЕР

К ВОПРОСУ О ТЕКТОНИЧЕСКОМ СБЛИЖЕНИИ ФАЦИЙ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 X 1958)

Случаи тектонического сближения разнородных фаций разновозрастных осадков издавна привлекали внимание геологов. В геологической науке господствовало представление, что фации отложений, в особенности если речь идет о достаточно мощных толщах, должны изменяться в горизонтальном направлении плавно и постепенно. Отсюда, естественно, вытекает вывод, что если мы наблюдаем в непосредственном соседстве разделенные тектоническим швом две разновозрастные, но фациально резко различные толщи, то, стало быть, имеет место значительное перемещение в горизонтальном направлении, пологий надвиг, благодаря которому приведены в соприкосновение названные толщи и которым покрыты все промежуточные, переходные фации.

Поэтому внезапную смену фаций при переходе через тектонический шов обычно принято рассматривать, как «важнейший» косвенный критерий шарьяжа или надвига, вызывающего большое горизонтальное смещение (¹).

В настоящей статье автор стремится показать, что применение во всех случаях этого широко распространенного представления может оказаться ошибочным и что тектоническое сближение фаций может возникать и при небольших горизонтальных перемещениях.

Тектонические сближения фаций наблюдаются в геосинклинальных областях, где большей частью для каждого участка можно отчетливо установить общее направление движения масс во время складкообразования. Эта вергентность, односторонняя направленность всех тектонических элементов, является наиболее характерной чертой складчатости в геосинклиналях и говорит о преобладающем для данного участка течении масс во время процесса складчатости в какую-либо одну сторону.

Как известно, до сих пор мы знаем очень мало о реальных условиях, в которых происходит образование складчатости. Во всяком случае, наличие складок свидетельствует, с одной стороны, о мощности стрессов и напряжений и, с другой, — о пластическом состоянии, в котором породы находились в процессе складкообразования. Несомненно, что могучие стрессы возникали не сразу; они не были приложены к породам в виде толчка или удара. Все говорит о том, что они нарастали постепенно, возрастая и увеличиваясь в своем значении, вероятно, в течение тысячелетий.

Эти соображения позволяют предположить следующее объяснение возникновения некоторых надвигов и сближения фаций.

Разный вещественный состав отложений, их различные структура и текстура дают основание полагать, что они в разное время достигали пластического состояния; в то время как одни, более устойчивые, еще оставались твердыми и неподвижными, другие уже становились пластичными и начинали подвергаться складчатой деформации.

Это хорошо иллюстрируется как явлениями мелкого масштаба, — как, например, разным поведением различных галек при развальцевании конгломератов, — так и широко распространенным явлением дисгармоничной складчатости. При развальцевании конгломератов можно наблюдать, что в то время как гальки плотных пород (жильного кварца, кварцита, гранита) сохраняют свою округлую или эллипсоидную форму, гальки более

мягких пород (глинистых сланцев) превращаются в тонкие, изогнутые толоски и извивающиеся вокруг плотных галек ленточки и язычки ⁽²⁾. Очевидно, этот же механизм может быть привлечен для объяснения явлений гораздо более крупного масштаба, в частности явлений дисгармонии и надвигов.

В самом деле, если представить себе, что по большой поверхности соприкасались друг с другом различные по механическим свойствам толщи (как, например, песчаники или известняки, с одной стороны, и глинистые сланцы — с другой), то следует думать, что сланцы начинали сминаться в складки гораздо раньше. Это неминуемо влекло за собой развитие дисгармоничной складчатости, а поверхность соприкосновения двух указанных разнородных толщ становилась поверхностью срыва, а затем — поверхностью скольжения одной толщи по другой.

Будет естественно предположить, что при дальнейшем нарастании стрессов и напряжений, когда одностороннее движение масс начинает разрешаться в образовании надвигов, эти готовые поверхности, по которым скольжение происходило уже в начале складкообразования, будут использованы, в первую очередь, как ослабленные зоны, для создания надвиговых поверхностей.

Рассмотрим, в каких реальных условиях могут возникать стыки значительных толщ, фациально и механически отличных.

Значительную роль в деле сближения разнородных фаций могут играть глубинные разломы, существование которых в геосинклинальных областях обосновано недавно трудами советских геологов. Как известно, идея о глубинных разломах привлекается для объяснения выдержанности в течение длительного времени различных фациальных обстановок в двух соседних областях или регионально вытянутых полосах в пределах геосинклинальных областей. В данном случае создаются такие условия, что на значительном протяжении соприкасаются друг с другом механически различные призмы осадков, что может привести во время образования складчатости к срыву и горизонтальному перемещению. Повидимому, именно этим механизмом можно объяснить тот факт, что глубинные разломы так часто сопровождаются надвиговыми явлениями в верхнем структурном этаже.

Можно высказать предположение, что в тылу некоторых значительных надвигов остались имеющиеся в глубине трещины глубинных разломов, перекрытые в настоящее время надвинутыми массами. Мы видим, что в данном случае сближение фаций вызвано не надвигом — оно существовало и до него. Резкие фациальные отличия соприкасающихся по линии надвига разновозрастных отложений, которые могут в этом случае охватывать значительные по возрастному диапазону толщи осадков, не стоят здесь в зависимости от размера горизонтального перемещения по надвигу. Горизонтальное перемещение может быть и не столь значительным, как это будет казаться на основе анализа фаций.

Проблема тектонического сближения фаций предстанет перед нами в новом свете, если мы критически рассмотрим одну из предпосылок, на которых базируется само представление о таком сближении. Выше мы указывали, что когда речь идет о сближении фаций, обычно исходят из убеждения, что в нормальных условиях изменение фаций должно происходить плавно и постепенно, на более или менее значительной площади. Недавно мы показали, однако, что в геологическом прошлом господствовала устойчивость фациальных обстановок и их границ ⁽³⁾.

Вследствие тенденции к унаследованию в данной полосе определенной фациальной обстановки фациальные изменения охватывают, как правило, толщи горных пород достаточно большой мощности; устойчивость в пространстве и времени границ между различными фациальными обстановками обуславливала то, что полосы переходных фаций, как правило, были узкими.

Такое строение земной коры в особенности присуще геосинклинальным областям. Для этих областей характерна выдержанность определенных фаций по простирацию и резкие изменения фаций вкрест простираания. К этому добавляется тенденция к устойчивости такого распределения во времени. Ввиду этого земная кора в пределах геосинклинальных областей разбивается на сложную систему вытянутых по простираанию узких призм или линз, состоящих из толщ осадков разного типа. Эти относительно узкие тела отделены друг от друга в пространстве плоскими круто поставленными телами переходных фаций.

Итак, мы видим, что самый факт устойчивости фациальных обстановок и их границ обуславливает частое соприкосновение в геосинклинальных областях по близким к вертикальности поверхностям узких призм, сложенных различным материалом.

При возникновении складчатости призмы, сложенные из различного материала, будут вовлекаться в движение неодновременно. Отсюда следует, что по границам фациально (а следовательно, и механически) различных призм осадков неизбежно возникнут срывы и дифференциальные подвижки. Вследствие ясной односторонней направленности движений в геосинклинальных областях и вследствие вытянутости призм по простираанию эти подвижки будут носить характер продольных надвигов. Ввиду узости полос переходных фаций эти последние легко будут перекрыты надвигами даже при небольшой амплитуде горизонтального перемещения.

Итак, мы видим, что частое присутствие в геосинклинальных областях продольных надвигов, нередко сближающих различные фации одного возраста отложений, может быть обусловлено характерным для этих областей полосовым расположением фаций и присущей всем фациальным обстановкам геологического прошлого тенденцией к устойчивости во времени и пространстве.

Подойдем теперь к вопросу о тектоническом сближении фаций с другой стороны. Представим себе, что по линии разрыва соприкасаются резко фациально различные толщи одного возраста.

Если обе толщи составлены из разного материала и механически различны, то для многих случаев можно предположить, что именно это различие послужило первопричиной возникновения разрыва и последующего надвига. Этот разрыв тем легче мог возникнуть, чем резче был фациальный переход, чем уже была зона переходных фаций.

Однако если зона переходных фаций была узка, то вовсе не нужно значительного горизонтального перемещения по надвигу, чтобы ее перекрыть.

Итак, в обычном представлении о том, что сближение фаций вызывается надвигом, во многих случаях причину и следствие следует поменять местами и признать, что на деле, наоборот, надвиг и горизонтальное перемещение могут быть обусловлены первичным стыком разнородных фаций.

Мы приходим к выводу, что тектоническое сближение фаций само по себе часто может отнюдь не свидетельствовать о большой величине горизонтального перемещения; более того, мы видим, что разрыв возникает тем легче, чем резче был первоначальный фациальный скачок. Итак, самый факт тектонического сближения фаций может в некоторых случаях скорее рассматриваться как довод в пользу малого горизонтального перемещения, а не значительного.

Значительная же величина горизонтального перемещения должна быть, следовательно, в этих случаях доказана независимо, другими доводами и соображениями.

Казахский горно-металлургический институт
г. Алма-Ата

Поступило
9 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. W. Gray, Quart. J. Geol. Soc. London, 105, p. 2, 193 (1950). ² К. Г. Войновский - Кригер, Тр. Главн. геол.-развед. упр., в. 37 (1930). ³ К. Г. Войновский - Кригер, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1956).

К. А. КАБАНОВ

ПРИЗНАКИ ОПРЕСНЕНИЯ ГОТЕРИВСКОГО МОРЯ В УЛЬЯНОВСКОМ ПОВОЛЖЬЕ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 X 1958)

До образования Куйбышевского водохранилища по берегу Волги, севернее Ульяновска, выходили на поверхность отложения готеривского яруса нижнего мела. Их можно было наблюдать по бечевнику от г. Ульяновска до Соловецкого пионерского лагеря, на протяжении около 18 км, с отдельными небольшими перерывами, где имелись выходы пластов волжских ярусов верхней юры.

Ввиду того, что строение правого берега Волги в Ульяновской обл. повсеместно нарушено оползнями, изучение целиком всей толщи готерива в нормальном его залегании было недоступно. Лишь в отдельных пунктах имелись хорошие обнажения, позволявшие подробно знакомиться с литологией и фауной пластов, относящихся к тому или иному стратиграфическому элементу готерива.

Е. В. Милановский ⁽¹⁾ в более поздних своих работах, основанных на собственных обстоятельных наблюдениях и на изучении работ А. П. Павлова, делил готеривские отложения Ульяновского Поволжья на две симбирскитовые зоны — нижнюю и верхнюю. Такого же деления придерживался и Н. Т. Зонов ⁽²⁾ в описании нижнемеловых отложений Татарии и севера Ульяновской обл. Эти зоны получили свое название от аммонитов рода *Simbirskites*, из которого в настоящее время выделены два самостоятельных рода — *Speetoniceras* и *Craspedodiscus*.

Однако аммониты, сохранившие старое родовое наименование *Simbirskites*, также содержатся в обеих зонах, хотя и в меньшем количестве видов.

Из макрофауны в готеривских пластах наиболее часто встречаются остатки головоногих (аммониты и белемниты), пластинчатожаберных и брюхоногих моллюсков; в меньшем количестве содержатся плеченогие, денталиумы, черви, а также кости ихтиозавров. Отсутствуют наутилиды, губки, кораллы и иглокожие. Вся толща богата фораминиферами.

Исследуя послойно снизу вверх фауну всей симбирскитовой толщи, можно прийти к выводу о неоднородности солевого режима готеривского моря во время отложения осадков обеих симбирскитовых зон.

В отложениях нижней симбирскитовой зоны мы встречаем остатки фауны, обитавшей в водах нормальной солености; солоноватоводные формы здесь не обнаружены. Не наблюдается также у беспозвоночных признаков отклонения от нормального развития под влиянием изменения солености морской воды. Морской бассейн этого времени, судя по большой площади распространения отложений, был довольно обширным.

В нижней зоне наиболее часто можно встретить три вида аммонитов из группы симбирскитов пересфинктоидного строения, относимых в настоящее время к роду *Speetoniceras*, и два вида, за которыми осталось старое родовое наименование *Simbirskites*. Затем здесь в массе встречаются пелеципода *Astarte porrecta* Buch, брахиопода *Belbekella obliterated* Lah. и гастропода *Buccinum* cf. *incertum* d'Orb., и из белемнитов, которых насчи-

тывается несколько видов, особенно многочисленен *Aulacoteuthis abso-*
lutiformis Sinz. Этот вид, по литературным данным, с давних пор ошибочно
относится к баррему (белемнитовой толще).

Во время отложения пластов верхней симбирскитовой зоны общая об-
становка стала изменяться. Площадь морского бассейна этого времени зна-
чительно уменьшилась, о чем свидетельствует отсутствие отложений верх-
ней зоны на большей части территории Ульяновской обл., на запад от со-
временного правого берега Волги, где до того отлагались симбирскитовы
глины нижней зоны. Нахождение только отдельных пунктов, где встрече-
на фауна верхнесимбирскитовой зоны, указывает на существование в то
время небольших заливов главного бассейна, направленных на запад.
Фауна этого возраста обнаружена, например, около сел Садки и Сухая
Бугурна в Богдашкинском районе Ульяновской обл., на запад от Волги.

В целом, западная береговая линия основного морского бассейна того
времени переместилась в восточном направлении. Этим, в частности, и
объясняется отсутствие отложений верхней симбирскитовой зоны на
большой площади западной части Свияго-Волжского водораздела. Так
например, в хороших обнажениях около с. Максимовки, находящегося в
8—10 км на запад от правого берега Волги, на пластах глин нижней симбир-
скитовой зоны лежит баррем. То же показало глубокое бурение еще даль-
ше на запад от Ульяновска, в Карсунском районе; отложения верхней сим-
бирскитовой зоны здесь также отсутствуют.

Перемещение береговой линии на восток и обильный приток континен-
тальных вод вызвали вскоре после наступления позднесимбирскитового
времени опреснение морской воды прибрежной части готеривского бассей-
на в пределах Ульяновского Поволжья на территории современного пра-
вого берега Волги.

Можно, однако, допустить, что западная граница бассейна проходила
дальше на запад от современного правого берега Волги, чем это можно
установить по отсутствию остатков фауны верхнесимбирскитовой зоны.
Прибрежная полоса могла быть настолько опреснена континентальными
водами, что морские организмы не могли в ней обитать: поэтому в осад-
ках не встречается соответствующих окаменелостей. Начавшееся опреснение
в дальнейшем сказалось на уменьшении видового состава фауны и не за-
медлило отразиться на физиологическом состоянии многих организмов
населявших море.

В основании верхнесимбирскитовых глин мы встречаем еще много аммо-
нитов, принадлежащих к различным видам рода *Simbirskites* и к выделен-
ному из него роду *Craspedodiscus*, белемнитов, в том числе принадлежащих
к впервые появившемуся роду *Oxyteuthis*, многочисленных пелеципод
гастропод, денталиумов и другую фауну. Затем к фауне вод с нормальной
соленостью начинают примешиваться и все возрастать количественно пред-
ставители солоноватоводной фауны. Здесь появляются в массе пелециподы
из рода *Corbula* (*Corbula polita* Traut. и *Corbula* sp.) и гастроподы *Eulima*
(по данным Н. Т. Зонова — *Eulima* cf. *splendens* Eichw.). Представители
рода *Eulima*, как показало изучение ферганского палеогена (⁵), относятся
к формам, выносившим значительное опреснение. Встречающиеся здесь
хотя и значительно реже, пелециподы родов *Modiola* и *Tellina* также ука-
зывают на понижение солености вод.

Одновременно начинают наблюдаться признаки «угнетения» фауны
выражающиеся в уменьшении размеров раковин у многих представителей
верхнесимбирскитовой фауны. Это явление, например, хорошо выражено
в значительном уменьшении раковин гастроподы *Buccinum* (*Buccinum* s.
incertum d'Orb.), большинство экземпляров которой значительно мельче
чем в пластах нижней зоны. То же можно сказать о представителях пеле-
циподы *Lucina* (*Lucina fornicata* Traut.).

Прогрессировавшее, по-видимому, понижение солености, привело, на-
конец, к полному исчезновению многочисленных ранее аммонитов. В связи

тим самые верхние горизонты готерива с резко измененным фаунистическим составом целесообразно было бы выделить в особую, надсимбирскую зону. Здесь происходит резкое общее сокращение видового состава фауны. В конкрециях из отложений этого времени содержится очень ограниченное количество видов богатой ранее фауны, с преобладанием пелелиид, представленных большим количеством особей.

Материал из готерива Ульяновского Поволжья подтверждает положение, высказанные Л. А. Зенкевичем⁽⁶⁾ в отношении современных морей; Гор пишет, что к солоноватым видам вполне может быть применено положение Дарвина о том, что местообитания, сильно отличные от основного сходного типа, населены немногочисленными видами, представленными, однако, большим числом особей. Кроме того, Л. А. Зенкевич подчеркивает известное обстоятельство, что ряд морских моллюсков, населявших Балтийское море, по мере продвижения из Северного моря в глубь Балтийского, мельчает. Выявленные особенности материала из готерива Ульяновского Поволжья служат веским доказательством происходившего и прогрессирующего опреснения готеривского бассейна на данной территории. Упомянутые факты дали основание предположить, что в конце готеривского времени, перед началом барремского, должен был наступить перерыв в морском осадкообразовании. Недавно это предположение получило подтверждение: Д. А. Виталь, работавший в 1954—1955 гг. над исследованием нижнемеловых отложений Ульяновского Поволжья, обнаружил в готериве не отмечавшийся ранее фосфоритовый горизонт, лежащий вблизи отложения барремских пластов.

Приведенные сведения следует учесть при исследовании процесса осадкообразования в готеривское время на территории современного Ульяновского Поволжья. Факт опреснения и наличие перерыва в осадконакоплении должны быть приняты во внимание также при проведении правильного стратиграфического деления нижних горизонтов нижнемеловых отложений рассматриваемой территории и при уточнении палеогеографических границ морского бассейна в течение описываемого времени.

Поступило
9 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. В. Милановский, Бюлл. МОИП, отд. геол., 18, № 1 (1940). ² Н. Т. Зонов, Геология Татарской АССР и прилегающей территории в пределах 109 листа, ч. I, 1939. ³ Е. С. Чернова, Бюлл. МОИП, отд. геол., 56, № 1, 46 (1951). ⁴ Н. Т. Саонов, Тр. Всесоюзн. совещ. по разработке унифицированной схемы стратиграфии мезозойских отложений Русской платформы. Л., 1956. ⁵ А. И. Осипова, Каспийский залив палеогенового моря, история его развития и условия обитания населявшей его фауны и флоры, Автореферат диссертации МГУ, 1954. ⁶ Л. А. Зенкевич, Фауна СССР, их фауна и флора, 1951.

Г. А. КАЗЕНКИНА

ЛОМОНТИТ В КОНГЛОМЕРАТАХ БЕРЕЗОВСКОЙ СВИТЫ ТУГНУЙСКОЙ ВПАДИНЫ (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 X 1958)

Еще сравнительно недавно цеолиты были известны как минералы, связанные главным образом с гидротермальными процессами. Однако в последнее время появляется все больше и больше данных, свидетельствующих об их нормальном осадочном генезисе. Это подтверждается рядом фактов, в частности необычной формой выделения цеолитов в осадочных породах, а также выявлением целых горизонтов цеолитсодержащих пород в некоторых районах (^{1,2}). Н. М. Страхов (³) считает, что образование цеолитов может происходить в стадию диагенеза (биогенное преобразование осадка) в толщах илов на дне озерных и морских водоемов.

Наши исследования дали возможность получить дополнительные данные к выяснению условий образования описанного ниже цеолита, подтверждающие нормальный осадочный его генезис.

В цементе конгломератов березовской свиты автором обнаружен аутогенный ломонтит, выполняющий микропоры и трещинки в полимиктовых песчаниках, являющихся цементирующим материалом в конгломератах. Ломонтит имеет довольно широкое распространение.

Березовская свита конгломератов была выделена в 1931 г. А. А. Малиновским и по аналогии с татауровскими конгломератами отнесена к палеозойскому возрасту. Отложения этой свиты слагают северные склоны Заганского хребта, обнажаясь в верховьях р. Хонхолойки, и представлены конгломератами, пересланяющимися с маломощными пластами и линзами песчаных, алевролитовых и глинистых пород. Общая мощность отложений около 300—400 м. По характеру залегания березовские конгломераты представляют собой краевые отложения межгорных впадин, прорванные в некоторых местах эффузивными толщами юрского возраста и дислоцированные в дальнейшем в крутые складки.

В долине среднего течения р. Хонхолойки колонковой скважиной были встречены конгломераты, пройденная мощность которых равна 150 м. Условно последние отождествлялись с березовскими.

При детальном микроскопическом исследовании автором было установлено, что ломонтит, встречающийся в цементе конгломератов, обнажающихся в верховьях р. Хонхолойки, широко распространен в конгломератах вскрытых скважиной. Таким образом, есть все основания полагать, что указанные конгломераты — одного и того же возраста.

Исследованные конгломераты характеризуются беспорядочной текстурой и значительным разнообразием минерального состава обломочного материала, среди которого встречаются граниты, пегматиты, кварциты, сланцы эффузивные и туфогенные породы. Обломки плохо отсортированы, угловаты или слабо окатаны. Величина их от 1 мм до 1—2 м и более. Цементом является полимиктовый песчаник, обогащенный слюдой, хлоритом, гиллусом, росслудой, окислами железа, пиритом, туфогенным материалом. В составе обломочной части песчаников преобладают те же породы, что и в конгло-

ратах. В небольших количествах присутствует кварц, полевые шпаты, эпидот.

Ломонтит обнаружен в цементе конгломератов почти всех образцов, взятых из скважины, и в некоторых образцах из обнажений. Содержание его невелико (3—7%). Он выполняет табличками оставшиеся промежутки между зернами в песчаном цементе конгломератов, а также окружает обломки минералов или пород. Форма его кристаллов определяется формой близлежащих зерен. Ломонтит интенсивно разъедает обломки пород, полевых шпатов, кварца, биотита, эпидота. Участками ломонтиновый цемент имеет пойкилитовую структуру. Как правило, микропоры и трещинки полностью заполнены ломонтином, но иногда удается наблюдать участки песчаников, где ломонтит выполняет внутреннюю часть пор, периферийные части последних слагаются оторочкой бледно-зеленого хлорита, минералами титана или пленкой гидроокислов железа.

Минерал двусосный, оптически положительный. По 010 наблюдается совершенная спайность. $2V$ малый, отрицательный (в среднем близок к 13°). $N_g = 1,520 (\pm 0,002)$, $N_m = 1,519 (\pm 0,002)$, $N_p = 1,508 (\pm 0,002)$, $N_g - N_p = 0,012$, $CN_g = 20-35^\circ$. Желатинирует с соляной кислотой. При отборе пробы чистого ломонтита на другие виды анализов не удалось его отделить от хлорита, минералов титана, слюд и др.

Образование цеолитов и других аутигенных минералов зависит от того, когда в иловой воде возникнут необходимые для этого оптимальные условия (Eh, pH, концентрация отдельных компонентов), являющиеся результатом жизнедеятельности микроорганизмов в первые моменты диагенеза⁽³⁾. При процессах цементации березовских конгломератов в стадию диагенеза в иле шло образование аутигенных: хлорита, минералов титана, цеолита, гидрослюд, пирита. Вначале образовывались хлоритовые оболочки вокруг зерен, затем оболочки минералов титана и уже после них ломонтит. Эти данные, а также наличие вместе с ломонтином аутигенного пирита говорят о том, что для образования ломонтита благоприятна восстановительная среда, о чем уже имеются указания⁽⁴⁾. Установленная участками последовательность выделения аутигенных минералов говорит о том, что с течением времени среда менялась от окислительной к восстановительной. Так, окисные формы железа, покрывающие в виде пленок обломки пород и минералов, а также выполняющие периферийные части пор, сменяются внутри пор цеолитом. В этих случаях особенно важно появление углекислоты, на что указывал Н. М. Страхов⁽³⁾, так как в результате резко повышается щелочной резерв иловой воды. Одновременно с этими процессами микроорганизмы уничтожают свободный кислород, и среда из окислительной превращается в восстановительную.

Институт геологии
Восточно-Сибирского филиала Академии наук СССР

Поступило
9 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Коссовская, В. Д. Шутов, О вторичных изменениях осадочных пород, М., 1956. ² Н. В. Ренгартен, ДАН, 45, № 8 (1945). ³ Н. М. Страхов, Сборн. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4, Львов (1956), стр. 7. ⁴ А. С. Запорожцева, ДАН, 120, № 2 (1958).

Академик Д. В. НАЛИВКИН

ВОЗРАСТ СОЛЕНОСНЫХ ТОЛЩ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

При определении возраста соленосных толщ в различных областях Русской платформы существует тенденция выделять только одну толщу. Однако, как общее правило, во всех областях большого развития соленосности существует не менее двух соленосных толщ.

Так, например, в Волго-Эмбенской солянокупольной области на востоке соль несомненно пермского возраста, но на западе она, также несомненно, среднедевонского возраста. Пермская соль общепринята, но девонская соль вызывает ряд сомнений, на которых следует остановиться.

Основным доказательством девонского возраста соли в Баскунчакском и Эльтонском куполах является нахождение в отложениях, соответствующих покровной брекчии куполов, плиток евлановских (верхнедевонских) известняков и обломков верхнекаменноугольных известняков с фауной. В обоих куполах покровная брекчия размывалась в береговой зоне Хозарского моря, так как оба купола возвышались над поверхностью этого моря. Сейчас плитки и обломки известняков смешаны с песками и глинами, содержащими хозарскую фауну.

Это дало возможность некоторым сторонникам одновозрастности пермской соли прибегнуть к теории приноса известняков льдинами, плававшими по поверхности Хозарского моря. Надо сказать, что эта теория полностью оторвана от действительности. Достаточно вспомнить два факта. Первый из них — это нахождение совершенно таких же плиток евлановских известняков в покровной брекчии соляных куполов в северной окраине Донбасса, в Славянске, в Ромнах и Исачках. Там никакого Хозарского моря не было, а плитки залегают в таких же условиях, как и на Баскунчаке. Второй факт — это то, что по берегам Хозарского моря девонские отложения нигде не обнажаются и льду переносить нечего. Считать же, что плитки принесены материковым льдом и айсбергами может только тот, кто не знает, что такое айсберги, как они плавают и что они переносят.

Во всех трех областях — Заволжье, Донбассе и Днепровской впадине — плитки евлановских известняков находятся в покровных брекчиях соляных куполов и доказывают девонский возраст соли.

В центральных областях Русской платформы вопрос значительно проще и яснее. Там в одних и тех же буровых скважинах вскрыты и фаменские и среднедевонские соленосные толщи. Это убедительно видно на таблице разрезов буровых скважин Плавска, Калуги, Москвы и Редкино, составленной А. Г. Завидоновой (1).

В Днепровско-Припятской впадине такие же взаимоотношения вызвали ожесточенные споры. Е. О. Новик (2), сделав совершенно правильный вывод о среднедевонском возрасте соли в куполах Ромны, Исачки и Полтавы, ошибочно распространил его на соль Припятской впадины. А. В. Фурсенко, с полной несомненностью доказав фаменский и верхнефранский возраст соли в Припятской впадине, вполне правильно не пытался распространить его на соль соляных куполов Днепровской впадины. Таким образом, сейчас можно считать доказанным наличие в Днепровско-Припятской впадине двух соленосных толщ — среднедевонской и фамен-

кой (верхнефранской)—тех же самых, которые мы уже видели в центральных областях.

В Донецкой впадине пермская соль давно известна. Соответственно, попытки доказать, что кроме пермской есть еще девонская соль, всегда встречали сопротивление, так же как и для Волго-Эмбенской области. Однако глубокое бурение доказало присутствие девонской соли в куполах Славянском, Корульском Петровском. В Донбассе, так же как и в Волго-Эмбенской области, развиты соленосные толщи девонского и пермского возраста. За последнее время девонская соленосная толща вскрыта в ряде структур южной окраины Днепровской впадины у гг. Лубны, Ромодан, Олтава.

На севере Русской платформы ряд опорных скважин вскрыл пермскую (нижнепермскую) и девонскую (фаменскую и верхнефранскую) соленосные толщи на большой площади. На северо-западе, в Порхове и Пестове, соленосные и гипсоносные пачки вскрыты в среднем девоне. Фаменская гипсоносная толща наиболее развита в средней части платформы, по Волге, Солигаличе, в Любиме, в Котельниче. Нижнепермская толща достигает наибольшей мощности на северо-востоке, начиная от Солигалича и кончая Оренском. В Притиманьи развиты типичные соляные купола Сереговской, Часовской, к северу от Сыктывкара. В Сереговском куполе мощность соли превышает 400 м. В Приуралье развиты только пермские соленосные толщи, в прогибе достигающие громадной мощности.

Сопоставляя вышесказанное, мы видим, что на Русской платформе преимущественным распространением пользуются три соленосные толщи—среднедевонская, фаменская и нижнепермская. Во многих областях развиты две толщи, более редки области, в которых развиты три или одна соленосная толща.

Преимущественное развитие трех соленосных толщ не исключает существования других толщ различного возраста и меньшего значения.

Распространение соленосных толщ представляет интерес и в том отношении, что они образуются в условиях, благоприятствующих образованию залежей нефти и горючего газа.

Поступило
21 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Завидонова, Сборн. К геологии центральных областей Русской платформы, М, 1951, стр. 121. ² Е. О. Новик, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 44 (1954).

И. А. ШАМРАЙ и В. И. РАДУШЕВ

ГЛАУКОНИТ ИЗ МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ Р. БЕЛОЙ НА СЕВЕРНОМ КАВКАЗЕ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 X 1958)

На Северном Кавказе в разрезах нижнемеловых пород (апт) во многих местах (рр. Белая, Лаба и др.) прослеживается выдержанный горизонт глауконитовых песков и песчаников. Наиболее типично этот горизонт выражен в разрезах апта в бассейне р. Белой, где он достигает значительной мощности (до 15 м) и характеризуется исключительно высокой концентрацией глауконита, нередко до 60—75%.

Глауконитсодержащие слои представлены средне- и крупнозернистыми большей частью рыхлыми песчанистыми породами зачастую интенсивно зеленой окраски. Слои также содержат тонкие прослои и конкреционные образования сидеритов. Конкреции сидерита имеют причудливую дендровидную форму и, по-видимому, представляют собой псевдоморфы по древесным остаткам. В составе сидеритовых конкреций зачастую содержатся включения того же глауконита.

Размер глауконитовых зерен колеблется от очень тонких до 0,6—0,8 миллиметровых. Форма зерен округлая и эллиптически-округлая; нередко зерна имеют гроздевидно-дольчатое строение с неровной жилковатой поверхностью.

В проходящем свете крупные зерна глауконита малопрозрачны и просвечивают лишь в краях. Мелкие зерна глауконита просвечивают отчетливо.

Таблица 1

Химический состав глауконита Белореченского месторождения и его пересчет

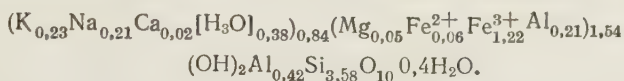
	Содержание, вес. %	Молек. колич.	Атомное колич. кисло- рода	Число атомов кислорода, рассчит. на 12	Атомное ко- лич. катионов	Число атом катионов
SiO ₂	50,83	846	1692	7,17	846	3,58
Al ₂ O ₃	7,69	075	225	0,95	150	0,63
Fe ₂ O ₃	23,01	144	432	1,83	288	1,22
FeO	1,10	015	15	0,06	15	0,06
MgO	0,50	012	12	0,05	12	0,05
CaO	2,30	041	41	0,17	41	0,17
MnO	0,06	001	1	0,004	1	0,01
Na ₂ O	1,17	025	25	0,11	50	0,21
K ₂ O	2,71	028	28	0,12	56	0,23
P ₂ O ₅	0,97	007	35			
SO ₃	1,10	014	42			
H ₂ O ⁺	5,98	332	332	1,20		2,40
H ₂ O ⁻	2,60	133	133			
Сумма . . .	100,02		3013 — 181 2832			

под микроскопом как в проходящем, так и в отраженном свете имеют зеленую окраску.

В поляризованном свете эти зерна дают типичное агрегационное угасание с низким двулучепреломлением. Средний показатель преломления изменяется в пределах 1,590—1,600.

Химический состав глауконита р. Белой (табл. 1) показывает повышенное содержание Fe_2O_3 (23,01%) и не только пониженное количество K_2O (71%). Молекулярные соотношения основных компонентов SiO_2 к R_2O_3 и Fe_2O_3 к Al_2O_3 равны соответственно 9 и 1,9. Содержание щелочей $(\text{Na},\text{K})_2\text{O} : \text{R}_2\text{O}_3 = 0,24$. Коррелятив $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{O} : \text{R}_2\text{O}_3 = 0,12$. Отношение RO к амфотерным окислам равно 0,55.

Кристаллохимическая формула глауконита р. Белой, полученная при пересчете химического анализа по В. Соболеву (5), имеет следующий вид:



По своему характеру она весьма близка к формулам глауконитов известных месторождений, описанных Е. К. Лазаренко (2).

Числовой коэффициент кремния в тетраэдрах составляет 3,58, а алюминия в октаэдрах 0,21. Часть кремния в тетраэдрах замещена алюминием. Общее содержание межслоевых катионов в глауконите составляет 0,84. Дефицит калия в промежуточном слое компенсирован ионом гидрооксония (H_3O).

Таблица 2
Рентгенометрическая характеристика глауконита
Белореченского месторождения

Линии	I	$d, \text{\AA}$	№ линии	I	$d, \text{\AA}$
	оч. сл.	4,53	8	оч. сл.	2,26
	оч. сл.	3,66	9	оч. сл.	2,00
	сл.	3,28	10	с.	1,691
	оч. сл.	3,08	11	оч. сл.	1,660
	оч. сл.	2,85	12	оч. с.	1,524
	с.	2,56	13	ср.	1,321
	ср.	2,44	14	сл.	1,268

И. Д. Седлецким (5), Л. И. Горбуновой (1), Е. К. Лазаренко (2) и В. И. Михеевым (3), показывают наличие тех же наиболее важных линий спектра $d = 4,53; 3,66; 2,56; 2,44$ и $1,524 \text{\AA}$ и совпадение значений других линий с $d = 3,28; 3,08; 2,85; 2,26; 2,00; 1,691; 1,660; 1,321$ и $1,268 \text{\AA}$.

На термической кривой нагревания (рис. 1) наблюдаются отчетливо две эндотермические остановки, характерные для эталонных глауконитов.

Первая остановка с наиболее глубоким эндотермическим эффектом при температуре 190° вызвана потерей минералом гигроскопической воды, вторая остановка с менее глубоким пиком при температуре 575° связана с выделением конституционной воды и нарушением кристаллической решетки минерала.

Обезвоживание того же глауконита показывает, что при низких температурах (до 100°) выделяется около 4% воды. На графике (рис. 2) этим температурам соответствует первый крутой подъем кривой обезвоживания.

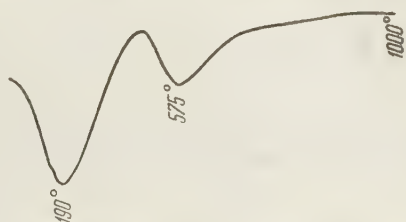


Рис. 1. Кривая нагревания глауконита белорусского месторождения

Результаты рентгенометрических исследований глауконита р. Белой (табл. 2) и их сравнение с эталонными дебаеграммами глауконитов, описанных И. Д. Седлецким (5), Л. И. Горбуновой (1), Е. К. Лазаренко (2) и В. И. Михеевым (3), показывают наличие тех же наиболее важных линий спектра $d = 4,53; 3,66; 2,56; 2,44$ и $1,524 \text{\AA}$ и совпадение значений других линий с $d = 3,28; 3,08; 2,85; 2,26; 2,00; 1,691; 1,660; 1,321$ и $1,268 \text{\AA}$. В этом отношении он близок к железистым глауконитам — селадонитам (2).

Результаты рентгенометрических исследований глауконита р. Белой (табл. 2) и их сравнение с эталонными дебаеграммами глауконитов, описанных

При более высоких температурах (до 400°) отдача воды незначительна. В интервале температур 400—600° наблюдается максимальная потеря воды, которая на графике выражается поднятием кривой обезвоживания. Около 700° процесс дегидратации практически заканчивается. Общая потеря воды составляет около 9%.

Средняя величина емкости поглощения, определенная методом Варфоломеева⁽³⁾, в процентах CaO к навеске чистого глауконита, составила 0,8.

Фациально глауконитовые залежи бассейна р. Белой, по-видимому, следует связывать с крайне мелководно-прибрежной обстановкой. Это доказывается высокими содержаниями органического материала в составе вмещающих темно-серых, местами почти черных песков и алевролитов апт.

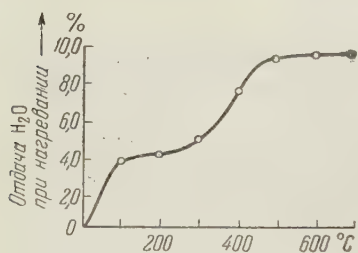


Рис. 2. Кривая обезвоживания глауконита белореченского месторождения

Древовидные псевдоморфозы сидеритов достаточно крупным растительным остаткам также могут указывать на мелководную обстановку. Химические особенности рассматриваемых глауконитов, в частности высокое содержание в них окисного железа, подтверждают мелководный характер залежей.

Глаукониты с подобным химическим составом Л. И. Горбуновой определяют именно как накопления верхней части шельфа⁽¹⁾.

Глауконитообразование, как рассматривает возникновение этого минерала.

Н. М. Страхов^(7,8), происходило в результате гидрохимического синтеза в самую первую стадию диагенеза, когда восстановительные реакции еще не достигли своего максимального развития. В дальнейшем в связи с усилившимся разложением органического материала и обусловленным этим максимальным развитием восстановительных процессов, происходило образование сидерита. Отмеченный выше захват сидеритом глауконитового материала доказывает, что сидерит образовался в более позднюю стадию диагенеза.

Слабая отсортированность глауконитового материала указывает на сингенетический автохтонный характер. Не исключена возможность некоторого перемещения и некоторой сортировки глауконитовых масс в направлении более обогащенных глауконитом прослоек⁽⁹⁾.

Залежи глауконитов в бассейне р. Белой несомненно представляют значительный практический интерес. Это подтверждают крупные размеры месторождения и высокие концентрации глауконита.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
9 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Горбунова, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 114, геол. сер. (№ 40) (1953).
- ² Е. К. Лазаренко, Сборн. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4, Львов, 1956.
- ³ В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, 1957.
- ⁴ Ю. А. Розанов, К. И. Толстихина, Природные минеральные пигменты, М., 1947.
- ⁵ И. Д. Седлецкий, Рентгенометрические таблицы для определения коллоидных минералов почв, Изд. АН СССР, 1941.
- ⁶ Вл. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Львов, 1949.
- ⁷ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1953).
- ⁸ Н. М. Страхов, Сборн. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4, Львов, 1956, стр. 7.
- ⁹ И. А. Шамрай, там же, стр. 1.
- ¹⁰ S. B. Hendricks, C. S. Ross, Am. Min., 26, № 12 (1944).

Л. С. АЛЕКСЕЕВ

О МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЯХ В ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 X 1958)

Изучение минеральных примесей в углях, обуславливающих их зольность, имеет также значение для решения вопросов генезиса углей, восстановления палеогеографической и фациальной обстановок угленакопления, корреляции угленосных толщ и параллелизации пластов угля, распределения и форм нахождения редких и рассеянных элементов в угольных пластах и в веществе углей, вопросов прогнозирования степени обогатимости углей и определения их промышленной ценности и пр.

Из немногочисленных работ, посвященных изучению минеральных примесей в углях химическими и спектро- и рентгенометрическими методами и под поляризационным микроскопом в угольных шлифах и аншлифах, видно, что лучшие результаты дает последний метод. Однако и он не позволяет полностью выявить весь комплекс примесей. Под поляризационным микроскопом не обнаруживаются аллотигенные и аутигенные акцессорные минералы, количество которых слишком мало, и глинистые минералы, которые чаще всего составляют основную часть минеральных примесей, но размерность которых находится вне пределов разрешающей способности микроскопа. В последнее время появились работы ^(1,2), в которых для изучения минеральных примесей ставится задача предварительного извлечения их из углей путем химического растворения или сжигания органического вещества последних. Извлеченные таким образом минеральные примеси изучаются с иммерсией под микроскопом. Эти методики позволяют детально изучить устойчивые акцессорные минералы, а также различные модификации кремнекислоты и полевых шпатов. Однако значительная часть минеральных примесей под воздействием сильных химических реагентов или высоких температур разрушается или видоизменяется, вследствие чего не могут быть изучены глинистые образования, карбонаты, сульфиды и сульфаты, окислы железа, часть окислов титана и некоторые другие минералы.

В нашей работе по изучению минеральных примесей мезозойских углей Хабаровского края мы* применяем способ механического извлечения их из веществ углей, что обеспечивает возможность полного изучения всей минеральной ассоциации в углях. Способ отличается простотой процесса обработки проб и возможностью применения самого элементарного оборудования. По этому способу были обработаны угли Буреинского каменноугольного бассейна (Ургальского и Тынтинского месторождений), а также угли Еврейской автономной области (бирские и лондоковские). Все угли каменные, гумусовые, средней степени метаморфизма, высокозольные или среднезольные, преимущественно полублестящие, неяснополосчатые и полуматовые штриховатые, в основном клареновые. Органическая часть углей состоит главным образом из продуктов неполного остудневания лигниноцеллюлозных растительных тканей, как правило несущих следы фюзенизации, с примесью незначительного количества липоидных компонентов.

* Работа проводится группой под руководством Ю. Б. Устиновской, которая занимается изучением мезозойских угленосных формаций Хабаровского края.

Применяемый нами способ сводится в основном к следующему. Проба угля дробится в шаровой мельнице, причем режим дробления подбирается таким образом, чтобы сила упругих ударов шаров была достаточна для разрушения хрупкого органического вещества угля, но недостаточна для разрушения более крепких минеральных примесей. В результате такого дробления получается механическая смесь из измельченного до состояния пудры органического вещества угля и свободных от угля минеральных примесей, а также некоторого количества мельчайших частичек, представляющих собой сростки органического вещества угля с неорганическими минеральными частицами. Эта смесь разделяется по методу Азербайджанского научно-исследовательского института на классы, с составляющими больше 0,01 мм и меньше 0,01 мм. Оба класса посредством центрифугирования в тяжелой жидкости с удельным весом, равным двум, разделяются на угольную и минеральную части. Таким образом оказываются выделенными минеральные примеси угля, разделенные на классы алевритовой и пелитовой размерности; они могут изучаться любыми существующими методами — точно так же, как если бы они были выделены из обыкновенных обломочных пород.

Установлено, что в процессе обработки проб углей в шаровой мельнице имеет место незначительное раздробление присутствующих в больших количествах минералов легкой фракции ($d < 2,75$ мм) и более значительное раздробление аутигенных образований, относительно крупных и непрочных. Не подвержены дроблению акцессорные обломочные минералы в силу их большой крепости и очень малых содержаний и глинистые минералы пелитовой размерности — ввиду их чрезвычайно малых размеров и свойственной им вязкости. Минеральные частички пелитовой размерности в результате такой обработки углей отделяются от органического вещества углей в значительной степени, но не полностью.

Вследствие раздробления части минеральных примесей и не совсем полного отделения глинистой фракции от органического вещества углей при этом методе не удается производить гранулометрический анализ выделенных минеральных примесей углей и поэтому приходится довольствоваться гранулометрическим анализом их золы.

Основным достоинством предлагаемого метода является то, что он позволяет выявить и провести точную диагностику всего разнообразного комплекса минералов, составляющих минеральные примеси углей.

Минеральные примеси в углях необходимо изучать с иммерсией под поляризационным микроскопом в сочетании с изучением обычными методами в угольных шлифах и аншлифах.

При помощи описанного метода при изучении минеральных примесей углей Буреинского бассейна было установлено, что они представляют собой сложную смесь разнообразных минералов. Это — глинистые минералы, кварц и полевые шпаты, в незначительных количествах вулканическое стекло, слюды, амфиболы и пироксены, карбонаты (сидерит, кальцит и др.), сульфиды (преимущественно пирит), окислы железа (главным образом магнетит и ильменит), титановые минералы (брукит, анатаз, лейкоксен), сульфаты (гипс, ангидрит, целестин, барит), комплекс устойчивых акцессорных минералов (циркон, корунд, эпидот, турмалин, гранат, сфен, шпинель, ставролит и др.).

Основную массу минеральных примесей углей составляют глинистые минералы пелитовой размерности и обломочные зерна кварца и полевых шпатов мелко- и реже среднеалевритовой размерностей.

Глинистые фракции минеральных примесей в результате термографического и электронографического анализов* обнаруживают гидрослюдистый и каолинитовый состав. Нередко в них содержатся значительные количества закиси железа. Под электронным микроскопом гидрослюда имеет обли-

* Термографические и электронографические анализы выполнены А. М. Денисовым в Институте геологии АН УССР.

более или менее изометричных или несколько удлинённых пластин неправильной формы. Каолинит представлен кристаллами гексагонального об-
лика или их обломками.

Терригенные минералы по своему составу соответствуют породам, сло-
жившим области сноса. В этом отношении они ничем не отличаются от об-
ломочных минералов пород, которые слагают почвы, кровли и «породные»
прослои в угольных пластах. Однако у минеральных примесей углей есть
свои особенности, являющиеся следствием специфики физико-химических
условий торфяников, в которых происходило накопление растительного
исходного вещества углей и его засорение приносимыми водою неоргани-
ческими примесями.

Для минеральных примесей углей характерно, что химически неустой-
чивые обломочные минералы наблюдаются разложенными, а часто и вовсе
отсутствуют. Это объясняется тем, что, будучи занесёнными в органическое
исходное вещество углей, накапливавшееся и разлагавшееся в условиях тор-
фяных болот, они попадали в химически активную среду с очень низкими
значениями pH, присущими образованию осадочных отложений, резко
восстановительными значениями Eh, в связи с высоким парциальным дав-
лением CO₂. Как показывает изучение с помощью полуколичественного
спектрального анализа* распределения химических элементов между ми-
неральными составляющими и органическими компонентами углей, а также
между углями и сопровождающими их породами почвы, кровли и прослоев
угольных пластов, углеобразующие процессы вызывают энергичное пе-
рераспределение химических элементов, выражающееся главным обра-
зом в миграции их в почвы, кровли и «породные» прослои угольных пластов.

Для углей характерно повышенное по сравнению с породами почвы,
кровли и прослоев в угольных пластах относительное содержание более
легких обломочных минералов, что особенно наглядно проявляется в со-
держании стойчивых акцессорных обломочных минералах. Такая гравитационная
дифференциация минеральных примесей углей объясняется спокойными
условиями динамики переноса и осаждения обломочного материала в тор-
фяных болотах в отличие от условий отложения в породах почвы, кровли
и прослоев.

Среди минеральных примесей углей значительный интерес представляют
химически устойчивые акцессорные обломочные минералы. Они отличаются
большей, чем в почве, кровле и прослоях, выдержанностью состава и отно-
сительного содержания как по разрезу, так и по площади угольных пла-
стов, в связи с чем они могут быть более успешно использованы в целях па-
раллелизации угольных пластов. Проведённые в этом направлении иссле-
дования позволяют выйти за рамки Буреинского бассейна и сделать выво-
ды более общего характера. Если правомочна корреляция по акцессорным
минералам для литологически различных пород, то корреляция по устой-
чивым акцессорным минералам углей — пород, очень чутких ко всяким
изменениям режима геологических процессов, — должна быть признана
собой достоверной.

Большой интерес представляют аутигенные минералы, входящие в
состав минеральных примесей углей. Количественно среди них резко пре-
обладают сидерит и пирит. Эти минералы наблюдаются в различных соот-
ношениях — от более или менее равных содержаний до почти полного
отсутствия одного из них. Однако чаще сидерита бывает больше, чем пи-
рита**: нередко, при значительных содержаниях сидерита, пирит наблю-
дается в незначительных количествах или совсем отсутствует. В породах поч-

* Анализы выполнены В. В. Лапиной в спектральной лаборатории Дальневосточного
института Сибирского отделения АН СССР.

** Минералогически анализированы (с изучением всего минерального комплекса) около
100 образцов и проб углей, отобранных из всех свит угленосных отложений Буреинского
бассейна, а также более 60 образцов пород почвы, кровли и прослоев в угольных
пластах.

вы, кровли и прослоев роль пирита падает по сравнению с примесью в углях. Как сидерит, так и пирит образовались в стадию диагенеза, о чем свидетельствует характер нахождения их в веществе углей.

Дальневосточный филиал
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
8 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. И. Т а н а т а р - Б а р а ш, Научн. зап. Днепропетровск. гос. унив., 39 (1955)
² А. А. Л а р и щ е в, А. А. К у р б а т о в а, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 6 (1955)

ПЕТРОГРАФИЯ

А. И. ГИНЗБУРГ

**СУЛЬФИДНЫЕ КОНКРЕЦИОННЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ
В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ АНГРЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 20 VI 1958)

Сульфидные конкреционные образования в углях представляют интерес в связи с вопросом о происхождении углей. Тем не менее в литературе имеются лишь отдельные упоминания об их наличии.

Цель настоящей заметки — дать краткую характеристику этим образованиям, широко распространенным в угольных пластах Ангренского месторождения, вскрытых открытым разрезом на протяжении более 2 км. В Ангренском месторождении угленосная толща относится к средне-эоценовому возрасту. Мощность ее от 40 до 100 м. 80% угленосной толщи составляют угли и 20% глины, алевролиты, песчаники. Она разделяется на нижнюю и верхнюю части. Нижняя часть складывается из мощного пласта углестойкого строения, в верхней отмечается сложное переслаивание угольных пластов с породой.

Нижний пласт имеет мощность от 30 до 50 м. Он состоит почти исключительно из матового фюзено-ксиленового однородного или штриховатого фюзену угля. Общую его однородность нарушают тонкие (0,05—0,20 м) прослойки неоднородного угля с линзами витрена и дюрено-кларена. Исключениями являются линзы песчаника. В верхней части этого пласта наметывается до 8 прослоек породы мощностью от 0,02 до 0,15 м. В нем постоянно встречаются конкреции пирита. Верхняя часть разреза угленосной толщи состоит из 6 пластов угля, разделенных между собой рыхлыми песчано-глинистыми породами. В этих пластах угля преобладающее значение имеет матовый фюзено-ксиленовый уголь и плотный однородный дюрено-уголь смешанного или фюзенового состава; подчиненное значение имеют полуматовые кларено-дюреновые и полублестящие дюрено-клареновые угли. Последние складываются в слои мощностью не более 0,30 м. В этой части разреза в пластах пород и реже углей встречаются многочисленные разнообразно-образные конкреции пирита, витренизированные стволы и стебли, также обломки лигнита. Конкреционные образования встречаются чаще непосредственно в пластах угля и реже в прослойках породы. Однако если они располагаются в породе, основание их находится на контакте с пластом угля (рис. 1).

В нижнем пласте они встречаются очень часто непосредственно в угле, состоящем почти исключительно из фюзенизированных микрокомпонентов. В пределах угольной массы они распределяются не строго равномерно и приурочены к ее различным горизонтам. Например, при мощности в несколько метров отдельные конкреции встречаются через 1 или 0,5 м, но нередко встречаются их скопления (рис. 2).

Следует, однако, отметить, что на севере в мощном нижнем пласте количество конкреционных образований значительно больше, чем в этой же части пласта в 2 км южнее. На юге преобладают линзовидные образования. Центральная часть и на севере обращает на себя внимание несколько большее количество шарообразных и желвакоподобных включений.

Таким образом, строгой приуроченности конкреций к отдельным пластам или горизонтам мощного пласта не наблюдается. Форма нахождения конкреционных образований, разнообразная: линзы-караваи, линзы-прослойки, желваки, «лепешки», шары, псевдоморфозы по дереву (рис. 3, 1,

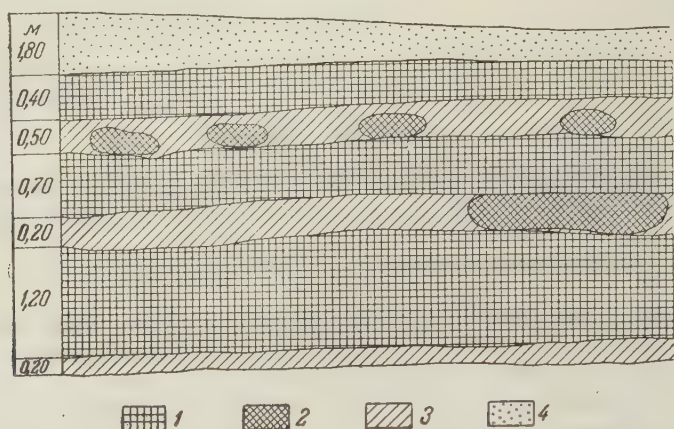


Рис. 1. Конкреции пирита в прослойках породы, разделяющих угольные пласты. 1 — матовый фюзено-кисленовый уголь, 2 — конкреции пирита, 3 — глина, 4 — песчаник

Линзы-караваи имеют как на краях, так и в середине одинаковую толщину. В длину они в отдельных случаях достигают 2 м при толщине 10—25 см (рис. 1).

Линзы-прослойки достигают в длину нескольких метров при очень значительной толщине (1—2 см).

Лепешки и желваки характеризуются неправильной формой, особенно желваки. Величина их (как тех, так и других) колеблется в пределах 2—

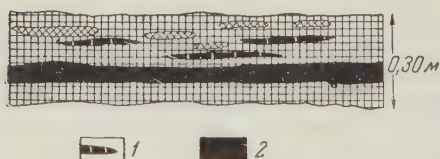


Рис. 2. Скопление конкреционных образований пирита в мощном пласте угля. Южная часть разреза. 1 — линзы внутренняя, 2 — полублестящий дюрено-клареновый уголь, остальные обозначения те же, что на рис. 1

(и более) по сплюснутой части и 10—12 см перпендикулярно к ней. Образования шарообразной формы имеют диаметр от 1 мм до 5—6 см и больше; довольно часто встречаются шары, сросшиеся по двое и по трое. Псевдоморфозы по дереву также отнесены к конкреционным образованиям. В раннем залегании в фюзено-кисленовом угле встречались крупные пиритизированные обломки деревьев, нередко сплюснутые и прямые, иногда согнутые, захваченные в конкреции шарообразной формы (рис. 3, 1). В

вале был найден обломок пиритизированного дерева, совершенно не сплюснутого, диаметром до 15 см, длиной 40 см. Макроскопически почти все конкреционные образования имеют желтоватый цвет различных оттенков. Неодинаково четко выраженное кристаллическое строение, большой удельный вес. Под микроскопом* конкреции состоят из дисульфида железа преимущественно пирита, в меньшей степени марказита и при участии большого количества мельниковита. Данные спектрального анализа (табл. 1) показали присутствие в конкреционных образованиях молибдена, мышьяка, цинка и германия и, что наиболее интересно, относительно большого количества мышьяка.

* При исследовании минеральной части конкреции большая помощь была мне оказана Б. Б. Розинной, которой и приношу благодарность.

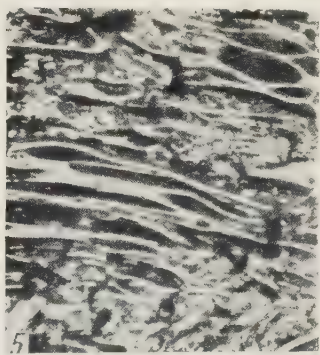
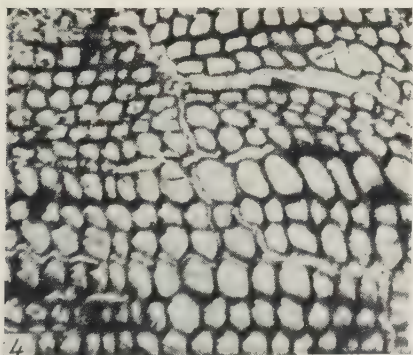
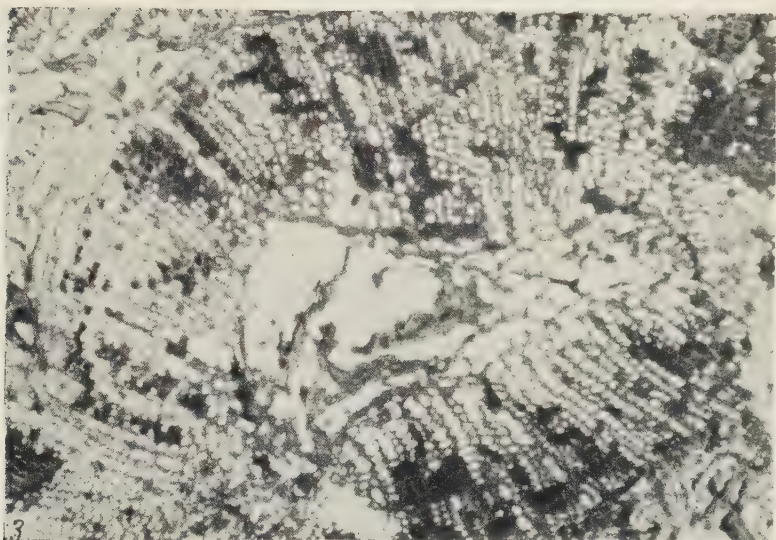
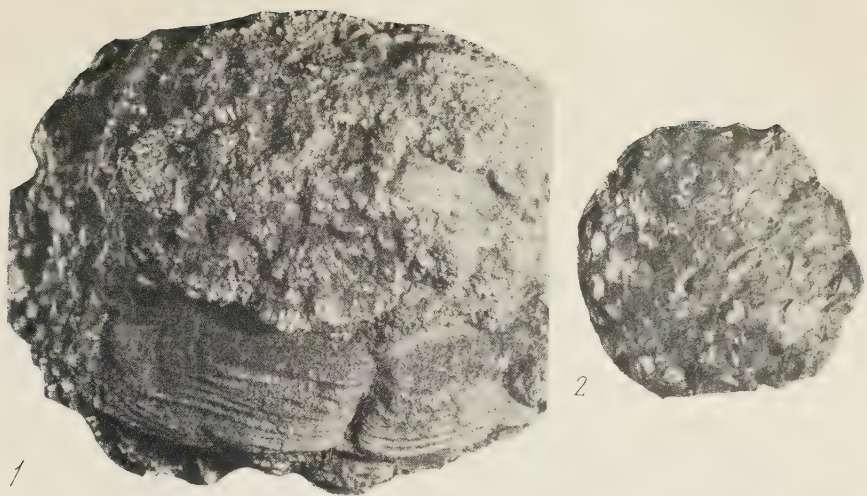


Рис. 3. 1 — желвакообразное конкреционное образование с обломком дерева (нат. вел.); 2 — шарообразное конкреционное образование (нат. вел.); 3 — пиритизированная древесная ткань в конкреции, образец № 106 (45×); 4 — древесная ткань, минерализованная марказитом из конкреции, между клетками прожилки пирита, образец № 239 (75 ×); 5 — фюзенизированная растительная ткань из дюрено-кларенового угля, содержащего сульфидные конкреции, образец № 106 (45×)

Таблица 1

Состав конкреционных образований по данным спектрального анализа (в процентах)

Характеристика образца	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Mo	Cu	Pb	As	Zn	Ge
Шарообразная конкреция из угля	~0,1	≤0,01	≤0,01	<0,03	>10	~0,001	0,01—0,03	0,001—0,003	0,01—0,03	0,1—0,3	0,1—0,3	0,001
Минерализованная древесина	<0,1	0,001—0,003	<0,01	<0,03	>10	0,001—0,003	—	~0,003	0,01—0,03	0,3—1	—	—

По внешнему виду желваки, караваи, лепешки, как правило, сероватые с не всегда видимым кристаллическим строением; шары чаще яркотописто-желтые и или даже оранжевато-желтые, почти всегда отчетливо кристаллического строения, сложенные кристаллическим пиритом. Величина кристаллов колеблется от долей миллиметра до 3—4 мм. Шарообразные конкреции благодаря своему яркому цвету резко выделяются в черном угле и очень напоминают «золотые орехи».

Под микроскопом в этих конкреционных образованиях, если они непосредственно залегают в угле, наблюдаются обломки растительных тканей хорошей сохранности, минерализованные сульфидами (рис. 3, 3). Конкреционные образования, залегающие в породах, в частности в алевролитах, органических компонентов не содержат. Пирит в конкрециях из углей широко преобладает над марказитом. Последний образует включения шестого порядка характера в пирите. В отдельных участках наблюдаются выделения мельниковит-геля.

Из всего изученного материала исключением явилась лепешкообразная конкреция пирита (образец № 239), расположенная в основании угольного пласта вблизи почвы. В ней содержится большое количество обломков растений, минерализованных преимущественно марказитом, и лишь пространства между этими отдельными обломками заполнены пиритом, образовавшимся, вероятно, несколько позднее (рис. 3, 4). Нередки конкреционные образования, представляющие псевдоморфозы по обломкам дерева. В них плоскостные, параллельные поверхности, продольные, желтовато-серые, волокнистые, с отчетливо видимым древесным строением; поперечные поверхности — отчетливо блестящие, золотисто-желтые, с заметным растительным строением, особенно в тех случаях, когда они полированные. В этих образованиях отчетливо видно заполнение растительных каналов сернисто-железистыми растворами. В середине стволика или стебля, особенно если он не сплюснен, ясно вырисовываются различной величины кубические кристаллы пирита.

Если стебель или ствол значительно сплюснены, кристаллическая структура микроскопически не наблюдается и видна аморфная серовато-желтая масса лишь в отдельных случаях с включением мелких кубиков.

Под микроскопом сульфидная минерализация наблюдается еще лучше, и макроскопически (рис. 3, 4). Полости клеток заполнены главным образом пиритом, много марказита, располагающегося среди пирита, а нередко мельниковитом заполняющего клетки; встречается мельниковит. Линзовидные образования нами условно также отнесены к конкрециям. Цвет их чаще серый или темно-серый, они по внешнему виду мало отличаются от породы. Располагаются эти линзы всегда в угле. Минералогический состав их устанавливается под микроскопом, где отчетливо видно, что все образования состоят из мелких плотно друг к другу прилегающих кристаллов пирита кубической и октаэдрической формы. Среди пирита встречаются отдельные полированные зерна марказита незначительного размера. Величина всех кристаллов достигает 0,6 мм. В пространстве между ними располагается мельниковит, строение которого не различимо.

Органическое вещество конкреции представлено преимущественно растительной тканью, чаще хорошей сохранности. Это обломки древесины поперечном или продольном разрезе. В отдельных случаях видны сохранившиеся годовые кольца, а в продольном разрезе иногда и трахеиды. Установить их принадлежность к группе растений невозможно. Кроме древесины встречаются образования, напоминающие паренхимную ткань. Реже в конкреционных образованиях наблюдается бесструктурное вещество. Большая часть растительных тканей в конкрециях отличается тем, имеют очень хорошую сохранность, выражающуюся в том, что стенки клеток очень тонкие, а полости, заполненные минеральной частью, относительно большие. Создается впечатление, что это—или гелифицированная ткань, или даже исходная, почти не остудневшая или очень мало остудневшая. Встречающееся однородное вещество угля, не имеющее клеточного строения, также, по-видимому, гелифицированное.

Органическое вещество угля, вмещающего конкреции, состоит из различных компонентов. Чаще это фюзенизированные обломки и обрывки тканей, представленные семиксилено-фюзеном и семиксилитрено-фюзеном, а также ксилено-фюзеном и фюзеном (рис. 3, 5). Значительно реже эти угли состоят из гелифицированных и кутиновых микрокомпонентов. Сохранность растительных тканей в углях нередко очень хорошая, и этим они напоминают древесные ткани внутри конкреций. Однако детальное сопоставление дает указание на то, что древесная ткань, сохранившаяся непосредственно в конкреции,— это образование более тонкое и, по-видимому, не фюзенизированное, а либо находящееся в начальной стадии гелификации, либо вообще представляющее собой исходное растение. Угли, содержащие линзообразные конкреции, так и желвакоподобные или шарообразные, друг от друга не отличаются. Они не имеют специфических особенностей и с этой точки зрения очень однообразны.

Изложенные данные разрешают сделать следующие предположения. Образование конкреций происходило на месте их настоящего нахождения. Об этом свидетельствуют их размеры (от очень мелких до очень крупных), отчетливо проявляющееся конкреционное строение и хорошая сохранность древесных тканей, находящихся непосредственно в конкрециях.

По-видимому, в болотных водах присутствовало железо в виде окислов и сера, образовавшаяся в результате восстановительной среды. Специфическая среда обусловила восстановление трехвалентного железа в двухвалентное, входящее в состав дисульфида железа. Можно высказать предположение, что вначале дисульфид железа отложился в виде мельниковидных в дальнейшем раскристаллизовавшегося, в зависимости от условий, в пирит и марказит. Нахождение в конкрециях из углей растительных тканей хорошей сохранности, по-видимому, гелифицированных и со структурой ксилена, а также несплюснутых крупных стволов, служит указанием на начало образования этих конкреций в ранний период торфонакопления, т. е. даже раньше, чем закончились в торфянике все процессы превращения органического материала. Об этом свидетельствуют угли, вмещающие конкреции, которые представляют собой агрегат преимущественно фюзенизированных растительных тканей и содержат кроме фюзена и ксилено-фюзена в большом количестве ксилитрено-фюзен.

Все эти данные до известной степени могут служить указанием на то, что образование сульфидных конкреций Ангрнского месторождения происходило одновременно с накоплением и первичным превращением растительного материала в самую первую стадию угленакопления и до момента полного уплотнения растительного материала, а именно до диагенеза торфяной залежи.

ПЕТРОГРАФИЯ

В. ЛОГВИНЕНКО, Г. В. КАРПОВА, К. Г. ШАНДЫБА и Д. П. ШАПОШНИКОВ

К МИНЕРАЛО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ
ТАВРИЧЕСКОЙ ФОРМАЦИИ КРЫМА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 X 1958)

Таврическая формация Крыма* сложена терригенными породами: песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Карбонатные породы отсутствуют, широко развиты карбонатные конкреционные стяжения и прослои среди аргиллитов. Между перечисленными типами пород существуют постепенные переходы, т. е. встречаются различные алевролитовые песчаники и алеопелиты.

Среди конкреционных карбонатных образований встречены также разности, обогащенные терригенными примесями, типа алевролитов с базальным карбонатным цементом или карбонатных аргиллитов.

Наибольшую редкость среди пород таврической формации представляют авелиты. Они встречаются только в виде очень тонких прослоев в основании первого элемента ритма или в виде присыпки гравийных зерен на нижней поверхности песчаного слоя. Сложены они обломками кварца и слюды, в основном осадочных пород.

Песчаники таврической формации серые, темно-серые, розовато-серые, очень крепкие и массивные. Обычно несут косую слоистость морского типа, ладочки подводного оползания и разнообразные иероглифы на нижней поверхности слоя (3). Среди песчаников таврической формации наиболее часто встречаются мелко- и тонкозернистые разности, реже средне- и грубозернистые, относительно равнозернистые в пределах одного слоя, однако часто и плохо сортированные песчаники с обильной примесью алевролитовых глинистых частиц (пепельные породы в разрезах рек Альмы и Бодрака).

Песчаники полевошпатово-кварцевые или кварцевые со слюдой и обломками горных пород. Полевые шпаты представлены плагиоклазами титальбита, альбит-олигоклаза и олигоклаза относительно хорошей сохранности. Калиевые полевые шпаты присутствуют редко. Количество полевых шпатов колеблется от 5—7 до 10—15%, аркозовые разности песчаников известны только из разрезов в верховьях р. Бодрак и по р. Альме.

Пластинчатая слюда представлена мусковитом и биотитом, количество первого обычно уступает количеству мусковита. Биотит гидратирован, яблочно-зеленого цвета. Общее количество слюд колеблется от 3—4 до 5—7% и преобладании мусковита.

Обломки горных пород представлены обломками кремня, кварцита, песчаника, известняка, но количество их незначительно.

Кроме основных пороодообразующих минералов присутствуют циркон, хлорит, турмалин, апатит, шпинель и другие акцессорные минералы. Часто представлены анатаз-брукит и хлорит, развивающиеся по железистой породе (см. табл. 1). Цемент песчаных пород в текстурном отношении контактовый, контактово-поровый, реже базально-поровый. Иногда цемент

* В отношении объема формации авторы следуют А. С. Моисееву (5) (главным образом нижний триас, частично нижняя юра?).

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
---------	---------------	---------	---------------

Минералы тяжелых фракций

Циркон	2,8—33,7	Клиноцоизит и цоизит	0,0 — одиночные зерна
Апатит	0,0—14,0	Гранат розовый	0,0 — одиночные зерна
Рutil красный	0,0—2,0	Гиперстен	0,0—0,9
Рutil желтый	0,6—10,0	Дистен	0,0 — одиночные зерна
Турмалин	3,6—23,0	Барит	0,0 — одиночные зерна
Брукит	0,0—3,0	Корунд	0,0—1,8
Анализ	0,0—2,4	Роговая обманка (зеленая)	0,0 — одиночные зерна
Сфен	0,0—4,6	Непрозрачные рудные (магнетит, ильменит, пирит, лимонитизированные зерна)	20,0—90,0 (50,0—60,0 в среднем)
Шпинель красно-бурая	0,0—2,5	Карбонат магnezияльно-железистый	0,0—35,0
Глаукофан	0,0 — одиночные зерна		
Гематит прозрачный	0,0—5,0		
Мусковит	6,0—54,0		
Биотит	10,8—56,0		
Хлорит	2,0—20,0		
Монацит	0,0—0,9		
Хлоритоид	0,0—1,8		
Эпидот	0,2—0,9		

Минералы легких фракций

Кварц	80,0—95,0	Мусковит	} от одиночных зерен до нескольких %
Плагиоклазы кислые	5,0—15,0	Биотит	
Калиевые полевые шпаты	0,0 — одиночные зерна	Хлорит и хлоритизированный биотит	
		Кальцит	

* Обобщенные данные по результатам исследования более 200 образцов горных пород из различных частей Крыма (южный берег, между Алуштой и Морским, бассейны Бодрак и др.).

отсутствует, и порода приобретает кварцитовидный облик с зазубренными краями кварцевых зерен. По минеральному составу цемент кремнистый (вторичный кварц), карбонатно-кремнистый, карбонатный или кремнистый гидрослюдистый. Карбонат цемента обычно железистый, принадлежит к ряду магнезит — сидерит (типа сидероплезита), но наряду с ним присутствует и кальцит. По зернистому карбонату цемента часты выделения гидроокислов железа, так что цемент становится железистым.

Присутствует пирит в виде мельчайших округлых стяжений или агрегатов неправильной формы, а также в виде крупных конкреционных образований, переходящих при выветривании в желваки гидроокислов железа.

В некоторых разностях обилён растительный углефицированный детрит. Песчаники пронизаны жилками кварца, кварцина, кальцита, минералов каолиновой группы (накрит, диксит), алушитита*.

Алевриты являются самыми распространенными породами таврической формации. Это серые, темно-серые, почти черные, иногда бурые или зеленовато-серые породы с горизонтальной или диагональной слоистостью с гиероглифами на нижней поверхности, часто плитчатые или рассланцованные. Среди алевритов распространены грубые (средний размер зерен колеблется от 0,02 до 0,06 мм) и более тонкие (средний размер зерен колеблется от 0,005 до 0,02 мм). Всегда присутствуют более грубые зерна перчаточного размера. Для зерен характерна угловатая форма.

* Алушит — это диксит с примесью гидрослюдистого минерала, с которым он образует закономерное (неупорядоченное) сростание (*).

По составу алевролиты полевошпатово-кварцевые, слюдисто-полевошпатово-кварцевые и слюдисто-кварцевые. Минеральный состав аналогичен минеральному составу песчаников; количество полевых шпатов различно, от 10—12% в наиболее обогащенных ими разностях до 7—8% и даже 2—3%. Количество слюды колеблется от 13—15 до 7—9%, причем наибольшая роль принадлежит мусковиту, а биотит, как и в песчаниках, интенсивно гидратирован и хлоритизирован.

Цемент алевролитов обычно контактовый или контактово-поровый, реже базально-поровый. При отсутствии цемента — кварцитовидный облик. По составу цемент кремнистый (кварцевый), карбонатный или гидрослюдисто-кремнисто-карбонатный. В алевролитах обилен пирит в виде единичных зерен и скоплений овальной формы. Часты скопления пирита в хвостках илоедов, которые выполнены глинистым материалом и имеют от 1 и до 2,5 мм в поперечнике. По пириту и по железисто-магнезиальным карбонатам развивается гематит и бурые гидроокислы железа, причем очень часто встречаются ожелезненные алевролитовые прослои, что послужило основанием для Б. П. Бархатова (1) выделить лимонитизированный алевролит как один из подэлементов первого элемента ритма.

Для алевролитов характерным является послойное расположение материала, которое подчеркивается ориентированностью чешуек слюды, а также растительным детритом. Кроме того, проявляется часто микрослоистость, когда слои с различной крупностью обломочного материала содержат линзовидные скопления непрозрачного органического вещества.

Аргиллиты таврической формации темно-серые, черные на свежем изломе. Обычно это крепкие, с трудом разбивающиеся на плоскую или угловатую щебенку породы, с оскольчатым, скорлуповатым или щепковидным изломом, иногда сланцеватые. На изломе в обломках заметна тонкая горизонтальная слоистость при наличии алевроитовой слюдистой примеси. Размокают аргиллиты с трудом или вообще не размокают, а разминаются с различной степенью трудности. При однородной массе с частицами менее 0,005 мм присутствует примесь алевроитовых и песчаных зерен, сгустковое непрозрачное органическое вещество и тонко рассеянный пирит.

Основная масса аргиллитов (фракция менее 0,002 мм), как и тонкодисперсная часть цемента зернистых пород, сложена минералами группы гидрослюд, что подтверждается характерным для гидрослюд окрашиванием органическими красителями, щепковидным характером ориентированных агрегатов с показателями преломления $1,600 > N_g > 1,576$, $1,572 > N_p > 1,558$ и двупреломлением порядка 0,013—0,024.

Результаты термического анализа демонстрируют пологие кривые нагревания с незначительными эндотермическими эффектами при 120, 600 и 900°.

Данные рентгенографического исследования свидетельствуют о преобладании в коллоидных фракциях гидрослюд ($d = 4,43 \text{ \AA}$ с; $3,42 \text{ \AA}$ с; $2,56 \text{ \AA}$ с; $1,50 \text{ \AA}$ с и др.).

Электронogramмы коллоидных фракций позволили Б. Б. Звягину сделать заключение, что основной минерал принадлежит гидрослуде серицевого типа с периодичностью в два слоя, с элементарной решеткой, характеризующейся следующими константами: $a = 5,17$; $b = 8,94\text{—}8,95$; $c = 20,2 \text{ \AA}$; $\beta = 94^\circ 30'\text{—}95^\circ$.

Кроме тонкодисперсных силикатов и грубой обломочной примеси в аргиллитах присутствуют явно диагенетические и эпигенетические минералы класса сульфидов (пирит) и карбонатов (кальцит, редко доломит, обычно карбонат ряда магнезит — сидерит).

Конкреции и конкреционные прослои, тяготеющие к глинистым породам и к контакту глинистых и зернистых пород, также сложены в основном магнезиально-железистыми карбонатными минералами (типа сидероплезита). Образование их происходило при диагенезе осадка в восстановительной обстановке в результате дегазации глинистых илов.

Специфической особенностью пород таврической формации является их окраска, которая бывает обычно темных тонов — от серого до почти черного. Обусловлена она различными причинами и связана с типами пород.

Темно-серые и черные цвета пород вызываются присутствием как органического, так и минерального красителя. Минеральные красители представлены тонко рассеянным пиритом и магнезиально-железистыми карбонатами (типа сидероплезита). Подобные красители присутствуют в породах различной зернистости, различных текстурных качеств, различных стратиграфических горизонтов и районов.

Органический краситель представлен углистым веществом, которое приурочено к породам песчаного типа или к более грубым фракциям алевролитовых и аргиллитовых пород. Остаточное органическое вещество, представленное, вероятно, высокомолекулярными, более или менее метаморфизированными соединениями, сосредоточено главным образом в тонких фракциях глинистых пород.

Растительные углефицированные остатки встречаются по всей формации, однако в нижней части формации — это мельчайший детрит, хорошо заметный только в песчаниках, а в верхней части — крупный (до нескольких сантиметров), присутствующий во всех типах пород.

По характеру вторичных изменений терригенные породы таврической формации находятся на стадии глубинного эпигенеза и раннего метатектонизма⁽³⁾, что связано с положением толщи в срединной и периферической части геосинклинали.

Отложение осадков таврической формации происходило в морском бассейне в области шельфа и его склона с неустойчивым гидродинамическим режимом, куда приносился взвешенный терригенный материал и органическое вещество.

Разложение органического вещества в илу приводило к возникновению сероводородных очагов, захватывавших, возможно, и придонный слой, что не могло способствовать нормальному существованию как животных, так и растительных организмов, не благоприятствовало и садке карбонатов. Этим, вероятно, обусловлено отсутствие фауны в преобладающей части осадков таврической формации.

Таврическая формация Крыма представляет собой терригенный бескарбонатный флиш, образовавшийся за счет размыва палеозойских (судя по минералогическому составу), главным образом каменноугольных отложений, районов, примыкающих с севера.

Возможно, что другая кордильера, сложенная палеозойскими образованиями, существовала и на юге, на месте современного Черного моря.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
7 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Бархатов, Вестн. ЛГУ, № 7 (1955). ² А. Г. Коссовская, Н. В. Логвиненко, В. Д. ШUTOV, ДАН, 116, № 2 (1957). ³ Н. В. Логвиненко, Бюлл. МОИП, отд. геол., 29, в. 6 (1954). ⁴ Н. В. Логвиненко, В. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 105, № 3 (1955). ⁵ А. С. Моисеев, Изв. Всесоюз. геол.-развед. объедин., 51, в. 39 (1932).

А. А. МАРАКУШЕВ

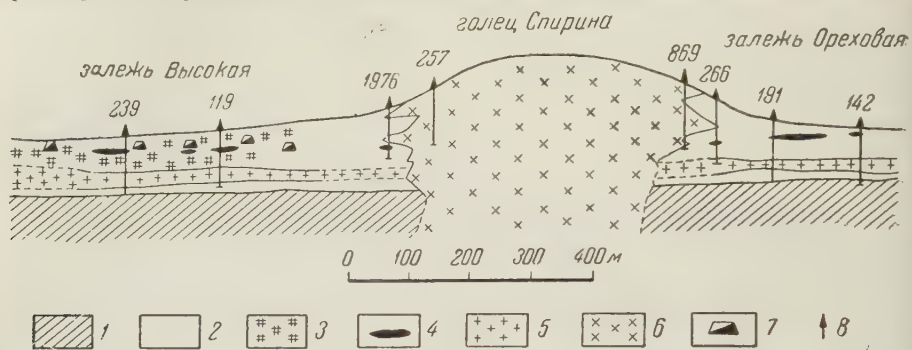
ГИПОГЕННЫЕ БОРАТЫ В КЕМБРИЙСКИХ ДОЛОМИТАХ АЛДАНСКОГО ШИТА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 1 X 1958)

До последнего времени бораты в пределах Алданского шита были известны только в архейском комплексе в составе магнетитовых руд скарновых месторождений⁽³⁾. В 1958 г. автором впервые была обнаружена боратовая минерализация в совершенно иной геологической обстановке — в доломитах нижнекембрийского возраста. Горизонтально залегающие пачки этих пород местами на огромных площадях перекрывают сложнодислоцированные породы архея, составляя, таким образом, более высокий структурный ярус. И архейские породы, и перекрывающие их доломиты инъецированы разнообразными по составу, преимущественно сиенитовыми мезозойскими интрузивными породами. Наиболее широко эти породы распространены в Алданском районе, где они описаны Ю. А. Билибиным⁽¹⁾, М. Б. Бородаевской⁽²⁾ и др. Боратовая, преимущественно людвигитовая, минерализация была обнаружена в доломитах всячего бока пластовой интрузии лейкократовых кварцевых порфиров в южной части Лебединского медно-золоторудного месторождения (Алданский район) (рис. 1). Мощность кембрийских доломитов, перекрывающих архейский «фундамент», достигает здесь 160—170 м. Помимо пластовой интрузии кварцевых порфиров в доломитах залегают согласные с ней маломощные тела меланократовых биотитовых порфиров и сферолитовых порфиров, а также крупные секущие тела (штоки?) роговообманковых сиенит-порфиров и сиенитов, слагающих гольцы Спиринский, Лебединый и др. На месторождении известны также дайки псевдолейцитовых порфиров, секущие роговообманковые сиениты. Лейкократовые кварцевые порфиры являются светло-серыми массивными породами с крупными вкрапленниками серицитизированного, иногда зонального плагиоклаза (№№ 10—25) и резорбированными фенокристаллами кварца. Основная масса имеет микропойкилитовую структуру. Она состоит из зерен кварца, содержащих беспорядочно расположенные вроски полевых шпатов. Характерно наличие в породах редких порфиروбласт турмалина, имеющего следующий плеохроизм: N_o — желтовато-бурый, N_e — светло-желтый.

Комплекс бороносных пород, скарнов и руд вскрыт на горизонте 900 м разветвленной сетью доступных для наблюдения выработок штольни № 17 на площади около 0,25 км². Как показали наблюдения в выработках, людвигитовая минерализация тесно связана с замещением доломитов кальцит-клиногумитовыми скарнами. Скарнирование носит инфильтрационный характер, распространяясь в доломитах вдоль секущих трещин, брекчированных зон и слоистости, и сопровождается магнетитовой минерализацией. Магнетит образует тонкую вкрапленность, отдельные гнезда или жилковидные выделения в кальцит-клиногумитовом скарне. В более редких случаях он почти полностью вытесняет кальцит с клиногумитом и слагает обособленные метасоматические тела и жилы. Как клиногумитовые скарны, так и магнетитовые тела нередко отделяются от доломитов зонами белых

мелкозернистых людвигит-кальцитовых мраморов (рис. 2). Мощности этих зон непостоянны (от нескольких миллиметров до 2—3 м) и не зависят от размеров скарновых или магнетитовых тел. Людвигит-кальцевые зоны



четко обособлены как от кальцит-клиногумитовых магнетитсодержащих скарнов, так и от доломитов (см. рис. 2). В случаях, когда мощности этих зон невелики, можно видеть, что они строго следуют причудливым конфи-

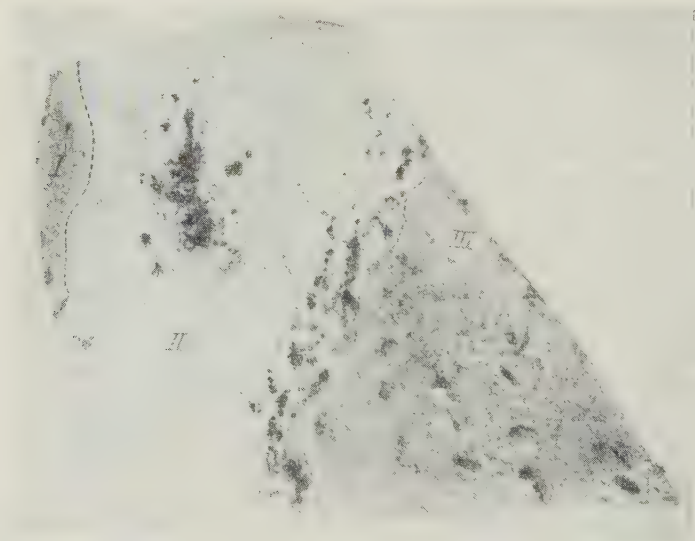


Рис. 2. Зона людвигит-кальцитового мрамора (II) на контакте доломита (I) и кальцит-клиногумитового магнетитсодержащего скарна (III). Образец № 516. 3/4 X

гурациям метасоматических тел кальцит-клиногумитовых скарнов и магнетитовых руд. Людвигит-кальцевые породы развиваются с отчетливым замещением доломита, проникая в него иногда в виде жилок. Вместе с тем сами они отчетливо замещаются клиногумитовыми скарнами с магнетитом или без него, также рассекаясь иногда их жилками. Таким образом, типичная зональность (рис. 2) обусловлена последовательностью замещения: доломит → людвигит-кальцевая порода → кальцит-клиногумитовый скарн с

магнетитом. Следующая зона, вероятно, была бы существенно диопсидового состава, но в пределах изученных выработок не были обнаружены породы, более богатые кремнеземом, чем кальцит-клиногумитовые скарны.

Доломиты являются плотными светло-серыми, реже белыми породами. В составе, их, кроме доломита, отмечается незначительная примесь кальцита. Из других минералов спорадически встречаются редкие зерна форстерита ($2V = +84^\circ$), замещаемого серпентином, клиногумита, флогопита, магнетита, людвигита, тремолита и сульфидов.

Людвигит-кальцитовые мраморы имеют белый цвет и мелкозернистое сложение. Неравномерно распределенный людвигит в них образует сферолиты радиальнолучистого строения, снопообразные, розетковидные или беспорядочные агрегаты из игольчатых кристаллов или волокнистые, иногда «войлоковидные» массы. Крупные призматические кристаллы, типичные для архейских месторождений людвигита, на Лебедином месторождении не встречаются. Людвигит имеет угольно-черный цвет и шелковистый блеск. В шлифах нормальной толщины минерал непрозрачен. В тонких шлифах наблюдается плеохроизм: N_g — красновато-коричневый, $N_m \cong N_p$ — зеленый, $N_g > N_m \cong N_p$. Результаты анализов людвигита приводятся в табл. 1 (образец № 526).

Получаем следующую эмпирическую формулу минерала: $(Mg_{1,53}Fe^{2+}_{0,47})Fe^{3+}_{1,06}Al_{0,06}B_{0,88}O_5$. Этот людвигит является более магнизальным по сравнению с людвигитом из магнетитовых руд архейских месторождений.

В людвигит-кальцитовых зонах нередко содержатся также реликтовый доломит, замещаемый кальцитом и людвигитом, клиногумит, иногда магнетит и более поздние минералы (сульфиды, тремолит и др.). Клиногумит образует обособленные зерна или входит в состав людвигитовых радиальнолучистых, сноповидных и других агрегатов. Встречаются зерна клиногумита с обильными игольчатыми включениями людвигита. Структурные взаимоотношения людвигита и клиногумита свидетельствуют об одновременном образовании этих минералов. Людвигит в пределах людвигит-кальцитовых зон распределен неравномерно. Наиболее обогащенными людвигитом являются участки, непосредственно примыкающие к кальцит-клиногумитовым скарнам, вдоль причудливых контактов с которыми иногда образуются полосы почти мономинеральной людвигитовой породы. В то же время, во внешних частях зон, по границам с доломитом, людвигит местами почти отсутствует (см. рис. 2).

Кальцит-клиногумитовые скарны в большинстве образцов имеют довольно выдержанный состав: клиногумит (28—33 об. %), кальцит (64—76%) и магнетит (до 10%). Такой состав свидетельствует о том, что замещение доломита имело место в основном без привноса или выноса магнезии. Зерна клиногумита, выделенные путем растворения кусочков породы в HCl, имеют шестоватую форму, достигая в длину 20—30 мм, при поперечном сечении 1—2 мм². Изометрические округлые формы клиногумита, широко распространенные в архейском комплексе, где клиногумит развивается преимущественно путем замещения форстерита и наследует форму его зерен, в рассматриваемых породах отсутствуют. Клиногумит полисинтетически sdвойникован: $BN_g = 90^\circ$, $BN_m = 7^\circ$, $BN_p = 83^\circ$, $B \perp = (001)$, $2V = +69^\circ$.

Таблица 1*

Химический анализ		Спектральный анализ	
окисел	вес. %	элемент	вес. %
B ₂ O ₃	13,74	Ga	0,00 п
Al ₂ O ₃	1,26	Ni	следы
Fe ₂ O ₃	39,05	Co	0,00 п
FeO	15,17	Cu	0,00 п
MnO	0,24	Ba	0,00 п
MgO	29,03	Sr	0,00 п
TiO ₂	нет	Zn	0,00 п
SiO ₂	0,60	Pb	0,00 п
		Sn	0,00 п
Сумма	99,09	Be	следы

* Аналитик Н. А. Минаева.

Сульфидная медно-золоторудная минерализация представлена в основном пиритом и халькопиритом. Она накладывается на людвигитовое и магнетитовое оруденение, сульфидными жилками рассекается описанная выше зональность, так же как и отдельные «цепочки» людвигита. Наблюдаются смещения таких «цепочек» вдоль сульфидных прожилков. В некоторых образцах, с густой сульфидной вкрапленностью людвигит почти нацело замещен вторичными минералами, среди которых преобладает ссайбелиит (ашарит).

Т а б л и ц а 2

Людвигитовые мраморы *		Ссайбелиитовые (ашаритовые) сульфидизированные мраморы **	
Обр. № 504	0,72	Обр. № 510	1,16
Обр. № 503	2,50	Обр. № 514	3,88

* Аналитик В. А. Тропышко

** Аналитик Н. П. Коцупало.

Значительно шире на месторождении распространены процессы разложения людвигита с выносом бора и железа. При этом людвигит превращается в неплотную, сажистую массу или замещается серпентином, иногда хлоритом и тонкозернистыми агрегатами нерудных минералов, в том числе карбонатов. В этих породах встречается и ссайбелиит (ашарит), но в виде незначительных, по-видимому, реликтовых зерен. Химические анализы трех штучков таких измененных мраморов обнаружили содержание B_2O_3 0,23; 0,19 и 0,14 %. Этот процесс выноса бора из мраморов распространен широко и независимо от сульфидного оруденения. Вероятно, он связан с зоной окисления, но этот вопрос требует особого изучения.

При этом наибольший интерес представляют зоны контактов доломитов с мезозойскими интрузиями гранитоидного состава.

Дальневосточный филиал им. В. А. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
26 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Б и л и б и н, Тр. инст. Геол., наук АН СССР, в. 10, сер. регион., петр., № 1 (1941). ² М. Б. Бородаевская, Тр. инст. Нигризолото, в. 18 (1951). ³ Л. И. Ш а б ы н и н, ДАН, 101, № 5, 937 (1955).

Е. Ф. СТАНКЕВИЧ

О ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ХЛОР-КАЛЬЦИЕВОГО ТИПА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ CaSO_4 В УРАЛО-ВОЛЖСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 X 1958)

Во время обобщения материалов по гидрохимии подземных вод Татарской АССР выяснилось, что как в ее пределах, так и на территории смежных областей широко распространены рассольные воды хлор-кальциевого (по Сулину) типа, в которых содержание сульфата кальция намного превышает пределы его растворимости. Чаще всего эти воды приурочиваются к каменноугольным отложениям, реже — к нижнепермским и верхнедевонским. Разбору этого явления и посвящена настоящая статья.

Пределы растворимости CaSO_4 в присутствии различных солей сильно меняются. Содержание солей хлористого натрия более чем вчетверо увеличивает растворимость сульфата кальция (при содержании NaCl 1,3018 мол/л растворимость CaSO_4 равна 0,853 г на 100 мл раствора). В присутствии Na_2SO_4 растворимость CaSO_4 сначала уменьшается до 1,4 г/л (при 16,36% Na_2SO_4), а затем снова возрастает до 2,6 г/л (при 222,6 г/л Na_2SO_4). В присутствии MgSO_4 растворимость CaSO_4 падает до 0,5 г/л. Хлористый магний стимулирует растворимость сульфата кальция. В присутствии серной кислоты растворимость CaSO_4 сначала увеличивается до 2,84 г/л (при 75 г/л H_2SO_4 ; 25°), а затем уменьшается до 1,54 г/л (при 292 г/л H_2SO_4). Резко снижается растворимость CaSO_4 в присутствии CaCl_2 . При содержании CaCl_2 7,3 г/л растворимость CaSO_4 понижается до 1,3 г/л (при 25°), при 10 г/л CaCl_2 растворимость CaSO_4 составляет немного более 1,0 г/л, при 100 г/л CaCl_2 она будет равна 0,5 г/л CaSO_4 и при 280 г/л CaCl_2 — составит 0,2 г/л CaSO_4 . Растворимость сульфата кальция падает при одновременном нахождении в растворе хлористого натрия и хлористого кальция⁽²⁾.

В природных водах условия нахождения солей в растворе значительно сложнее, чем в истинных растворах. Существование сложных систем, подобных рассольным или соленым подземным водам, еще не изучено с достаточной полнотой.

Опыты А. М. Кузнецова показали, что хлористый натрий и хлористый магний, повышающие растворимость сульфата кальция, в присутствии хлористого кальция не проявляют этого своего стимулирующего действия⁽¹⁾. А. М. Кузнецов смешивал воду, полученную из скважин, расположенных в Прикамье и вскрывших кунгурские и каменноугольные отложения. Им были взяты: 1) сульфатная и сероводородная вода из кунгура, 2) хлор-натриевый сероводородный рассол с глубины 710 м, из верхов среднего карбона и 3) хлоридно-натриевый рассол из нефтеносной толщи низов среднего карбона с глубины 1030 м. Химический состав этих вод (в граммах на литр) приведен ниже:

Воды	1	2	3
Плотность	1,039	1,187	1,173
CaCO_3	0,43	0,29	0,02
CaSO_4	4,19	2,37	0,74
MgSO_4	3,18	—	—
MgCl_2	0,53	5,70	25,05
CaCl_2	—	15,30	52,99
NaCl	49,80	247,90	131,58

При смешивании вод через 20 час. началось выпадение в осадок кристалликов гипса и кальцита, в особенности сильное в смеси вод 1 и 3. Процесс выпадения осадков (кристаллизации) закончился через 10—15 дней. В смеси вод 1—2 и 2—3 выпадение твердой фазы было незначительно. Таким образом, следует ожидать, что если в природных условиях произойдет смешивание вод подобного типа, а в особенности вод 1 и 3, то при этом начнется выпадение в осадок гипса и кальцита, которые зацементируют имеющиеся поры, пустоты и трещины; вследствие этого водоносные горизонты могут быть снова разьединены как бы естественной цементационной завесой. Из результатов проведенных опытов А. М. Кузнецов делает вывод, что десульфатизация природных вод может быть вызвана и физико-химической причиной, а именно — уменьшением гипсовой емкости раствора по мере обогащения его хлоридом кальция (1).

Несомненно, что процесс десульфатизации подземных вод в связи с накоплением в них хлористого кальция широко распространен в природе; однако местами создаются особые условия, при которых с увеличением содержания хлористого кальция в растворе не происходит выпадения его сернокислых солей, несмотря на значительное содержание сульфатного иона. При этом равновесное состояние сохраняется даже после того, как подземные воды будут извлечены на поверхность, — иногда в течение не только дней, но и месяцев (в ожидании доставки в лабораторию или очереди на анализ). Случаи встречи таких неравновесных растворов на так редких. В табл. 1 приводятся результаты некоторых химических анализов подобных вод.

Таблица 1

Место бурения, разведочная площадь	№ скв.	Глубина, м	Возраст	Содержание, мг-экв/л						Содержание, г/л	
				Cl'	SO ₄ "	HCO ₃ '	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ +K ⁺	CaSO ₄	CaCl ₂
Камско-Устьинская	K-3	200,0	C ₃	1411,81	63,79	1,98	169,12	162,12	1146,02	4,34	5,75
	K-10	254,9	C ₃	2305,35	57,48	1,33	239,23	254,32	1870,61	3,94	10,5
	K-8	247,51	C ₃	2113,10	55,73	1,10	228,98	234,02	1706,93	3,79	9,6
Красновская	K-4	333,4	C ₃	1465,77	70,69	1,42	158,54	183,55	1195,76	4,81	4,8
	K-10	315,0	C ₃	1208,00	58,50	2,39	139,8	163,7	965,39	3,98	5,3
Ковалинская	K-8	188,0	C ₃	1058,00	51,20	2,36	158,2	102,0	851,36	3,48	5,8
	5		C ₃	3360,0	36,70	0,80	360,00	296,10	2741,40	4,95	17,9
	7		C ₃	3190,0	40,0	1,0	360,00	287,0	2584,0	2,72	17,6
Ронгинская	10	492,00	C ₃	2200,0	61,6	1,6	161,4	248,8	1853,0	4,16	5,4
	91	251,00	C ₃	926,87	65,52	1,29	102,70	99,0	791,95	4,46	1,9
	93	151—166	C ₃	987,0	80,74	0,36	157,05	117,28	793,79	5,48	4,2
Горький	96	231,78	C ₃	1481,01	47,91	1,40	175,25	96,94	1258,13	3,26	7,0
	Ойкин-Алтинская	1 672—707	C ₃	1660,92	42,69	0,44	230,42	44,99	1428,64	2,90	10,4
Куркачи (Татария)	P-1	589,0	C ₂	1521,67	55,77	0,52	191,81	133,16	1252,99	3,79	7,5
	P-1	589,0	C ₂	2409,9	51,71	1,85	281,69	271,80	1809,97	3,52	12,6
Улеминская	P-3	951—954	C ₁	2420,0	60,80	1,38	246,6	268,10	1967,48	4,14	10,4
	55	616,2	C ₁	3335,20	29,21	0,69	457,98	278,16	2628,96	1,96	23,7
Ярославль	33	1242	D ₃	1149,70	52,34	0,39	147,57	139,23	1345,63	3,60	7,5
Муслюмовская	8	170	P ₁	3363,8	26,39	2,2	501,25	245,94	2645,2	1,46	26,2
Ковалинская	40	130—140	P ₁	1249,0	52,70	2,79	182,20	120,99	1001,39	3,6	7,0
Мензелинская	55	275	P ₁	882,70	37,30	3,78	121,81	106,09	695,88	2,5	4,5
Актышская	11	116,00	P ₁	309,34	38,79	1,73	48,37	36,98	284,51	2,58	0,4
Камско-Устьинская	11	116,00	P ₁	1396,33	70,21	1,54	166,92	154,26	1146,30	4,76	6,5
	18	151,00	P ₁	980,80	64,30	0,88	129,24	116,16	800,53	4,66	3,5

Как видно из приведенных данных, содержание сульфата кальция во многих случаях значительно превышает величину его растворимости. Правда, при этом наблюдается некоторая, очень неясная тенденция к снижению содержания сульфатов в связи с возрастанием общей минерализации и содержания хлористого кальция.

Проследивая распространение вод хлор-кальциевого типа с повышенным содержанием сернокислого кальция можно отметить следующее. Эти воды приурочиваются к отдельным участкам. Чаще всего они встречаются в пределах какой-то территории несколькими скважинами на разной глу-

ине и даже привязаны к нескольким водоносным горизонтам. Иногда же ни вскрываются отдельными скважинами, хотя в таких случаях трудно оворить об их отсутствии в соседних скважинах, так как в ряде случаев пробования водоносных горизонтов в них не было. Но в пределах одной азвездочной площади могут встречаться наряду с водами, перенасыщенными ульфатом кальция,— воды, вообще бедные сульфатами, или же воды ругого типа, например хлор-натриевого.

В вертикальном разрезе воды хлор-кальциевого типа с повышенным одержанием CaSO_4 чаще всего приурочены к верхнекаменноугольным отложениям, несколько реже к среднекаменноугольным. В некоторых случаях ни бывают связаны с нижнепермскими, реже с нижнекаменноугольными в виде исключения с верхнедевонскими (фаменскими) отложениями.

В франских отложениях в подземных водах содержание сульфата кальция в пределах Татарии и смежных областей снижается почти до нуля. В верхнекаменноугольных и нижнепермских отложениях встречаются воды значительным содержанием Na_2SO_4 и MgSO_4 . Происхождение и причины стойчивости подземных вод хлоркальциевого типа с большим содержанием сульфата кальция неясны. Вероятно, здесь можно говорить или о возможности существования устойчивой неравновесной системы, образующейся при формировании химического состава подземных вод в определенных условиях, или о наличии в растворе каких-то стабилизаторов, задерживающих выпадение CaSO_4 . С фактом наличия в природе подобных вод следует особенно считаться при решении вопросов формирования химического состава подземных вод, взаимодействия подземных вод с вмещающими их породами и при восстановлении истории геохимических процессов. Ирисутствие описанных вод указывает на большую сложность процессов формирования химического состава и на неизученность этих процессов.

Геологический институт Казанского филнала
Академии наук СССР

Поступило
6 X 1558

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Кузнецов, ДАН, 52, № 8 (1946). ² А. И. Морозова, Г. Н. Фирова, Научн. тр. Новочеркасск. политехи, инст, 27 (41) (1956)

М. Л. БЕЛЬГОВСКИЙ, Э. А. АБЕЛЕВА и Н. А. ПОТЕХИНА

**ХАРАКТЕР ЗАВИСИМОСТИ ЧАСТОТЫ ЛЕТАЛЕЙ,
ВОЗНИКАЮЩИХ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ СПЕРМАТОГЕНЕЗА,
ОТ ДОЗЫ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ**

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 8 X 1958)

Представления о механизме мутагенного действия ионизирующих излучений складывались, главным образом, на основе анализа характера зависимости частоты разных типов мутаций от вида излучения, его дозы и распределения во времени. В результате многочисленных исследований еще в тридцатых годах было выяснено, что частота рецессивных летальных мутаций у дрозофилы в очень широких пределах (γ -лучи — рентгеновские лучи 2,2 А) не зависит от длины волны ионизирующего излучения и распределения дозы во времени и прямо пропорциональна величине дозы. Отсюда был сделан вывод, что «мутагенную роль играют либо единичные ионизации или активации, либо отдельные пучки их» и что «эти мутагенные агенты не взаимодействуют при вызывании точковых мутаций»⁽¹⁾. Таким образом, характер зависимости частоты мутаций от дозы послужил одним из основных фактов, легших в основу выводов о механизме мутагенного действия ионизирующей радиации. Однако законность этих выводов в дальнейшем оказалась поставленной под сомнение в результате установления неоднородности тех генетических изменений — рецессивных летальных мутаций, — которые служили показателем мутагенной эффективности излучений. Поскольку в их состав, наряду с генными мутациями и мелкими хромосомными перестройками, входят также и крупные хромосомные аберрации, частота которых изменяется в зависимости от дозы заведомо нелинейно, сама линейность суммарной кривой частоты леталей потребовала объяснения. Несколько объяснений было предложено, но единой точки зрения по этому вопросу до сих пор нет^(1-3,5).

Затем возникло еще одно осложнение в интерпретации данных по зависимости частоты леталей от дозы облучения. В начале 50-х годов было выяснено⁽⁽⁶⁻⁹⁾ и др.), что различные стадии развития спермиев дрозофилы имеют разную радиочувствительность, а когда был определен характер зависимости от дозы частоты рецессивных леталей, возникающих на наиболее радиочувствительной стадии спермогенеза — стадии сперматид, оказалось, что возрастание частоты мутаций на этой стадии нелинейно: оно отстает от возрастания дозы облучения и при увеличении последней в 4 раза (с 100 до 4000 г) увеличивается лишь в 1,4 раза⁽¹⁰⁾. Мёллер с сотр. предположили, что такое отставание объясняется возникновением в наиболее радиочувствительных клетках облучаемой клеточной популяции наряду с высоким процентом рецессивных также и высокого процента доминантных леталей отсевом при больших дозах многих рецессивных леталей вследствие их соположения с доминантными. Таким образом, с этой точки зрения различия в реакции на облучение клеток, обладающих различной радиочувствительностью, связаны с гетерогенностью генетических эффектов облучения.

Линейность суммарной кривой зависимости частоты возникновения леталей от дозы, наблюдавшаяся несмотря на замедленное увеличение частоты леталей в сперматиде, наводила на мысль, что это отставание компенси-

ируется непропорционально быстрым подъемом кривой частоты мутаций в клетках, находящихся на какой-либо другой стадии спермиогенеза, например в зрелых спермиях.

С целью выяснения характера зависимости от дозы частоты возникновения леталей отдельно в зрелых спермиях, сперматидях и сперматогониях были поставлены специальные опыты. Самцов гибридов F_1 от скрещивания двух инбредных линий *Drosophila melanogaster* (Алжирской и Меллер-5) в возрасте не старше 24 час. облучали рентгеновскими лучами при условиях: 190 кв, 15 ма, фильтр 0,5 мм Cu + 0,75 мм Al, расстояние от антиматоды до объекта 14—19 см, мощность дозы 112—400 г/мин; дозы облучения были 1000 и 4000 г. Облученных самцов тотчас же сажали с девственными самками из линии «у-Меллер-5», имеющими в X-хромосоме две инверсии, меньшая из которых произошла в пределах большей, и рецессивные фенотипы yellow и apricot. С этими самками самцы сидели двое суток, после чего через каждые 2—3 суток их пересаживали в пробирки с новыми девственными самками. Потомство F_1 из яиц, отложенных самками, которые были оплодотворены самцами в течение 1—2, 7—8 и 15—16-го дней после облучения, сохранялось, и самки индивидуально скрещивались со своими братьями. В случае возникновения летали в облученной X-хромосоме, в культуре F_2 не появлялось самцов дикого типа. По проценту таких культур учитывалась частота возникновения леталей. Три порции потомков F_1 происходили от спермы, облученной на стадиях зрелых спермиев, сперматид и сперматогоний, соответственно. Результаты приведены в табл. 1

Таблица 1

Частота сцепленных с полом рецессивных леталей в облученных спермиях, сперматидях и сперматогониях *Drosophila melanogaster*

Стадия	Доза, г	Число культур F_2	Число леталей	Общий процент леталей	Процент индуциров. леталей	Процент леталей, ожидаемый при прямой пропорциональности их частоты дозе	Разница между наблюдаемым и ожидаемым, %	Отношение разницы к ее ошибке
Спермии	1000	2816	53	$1,85 \pm 0,254$	$1,59 \pm 0,271$	—	—	—
	4000	4349	282	$6,49 \pm 0,374$	$6,23 \pm 0,368$	5,96	$0,27 \pm 0,368$	0,7
Сперматиды	1000	4139	193	$4,67 \pm 0,328$	$4,41 \pm 0,342$	—	—	—
	4000	3166	207	$6,54 \pm 0,439$	$6,28 \pm 0,450$	14,53	$-8,25 \pm 0,450$	18,3
Сперматогонии	1000	4972	23	$0,46 \pm 0,096$	$0,20 \pm 0,014$	—	—	—
	4000	4205	64	$1,52 \pm 0,189$	$1,26 \pm 0,212$	0,79	$0,47 \pm 0,212$	2,2
Контроль	0	3867	10	$0,26 \pm 0,095$	—	—	—	—

Как видно из табл. 1, частота индуцированных леталей в сперматидях при увеличении дозы облучения с 1000 до 4000 г увеличилась не в 3,3 раза (чего следовало ожидать при наличии линейной зависимости частоты от дозы, с учетом возможного совпадения двух и более леталей в одной клетке при больших дозах), а только в 1,4 раза, т. е. в точности так же, как и в опытах Меллера с сотр. Достоверность разницы между ожидавшейся и наблюдаемой величинами не вызывает сомнений.

Совершенно иная картина наблюдается в отношении мутабельности зрелых спермиев: здесь полученная в опыте частота леталей почти в точности совпадает с ожидаемой при линейной зависимости их частоты от дозы. Частота леталей в сперматогониях отклоняется от теоретически ожидаемой несколько больше, но все же недостоверно.

Таким образом, ни на одной из изученных стадий сперматогенеза возрастание частоты леталей с увеличением дозы облучения не превышает линейной зависимости, а на стадии сперматид даже резко от нее отстают. Однако это отставание не влияет на форму зависимости суммарной частоты

леталей от дозы, поскольку, как известно, последняя зависимость, так же как и зависимость от дозы частоты леталей в зрелой сперме,— линейная. Единственным объяснением такого положения может служить относительно ничтожная в момент облучения численность сперматид по сравнению со спермиями, еще более уменьшающаяся вследствие чрезвычайно большой их гибели в результате облучения. Частота индуцированных леталей в сперматогониях также не может оказывать существенного влияния на суммарную кривую зависимости частоты от дозы по той причине, что абсолютная частота возникновения леталей на этой стадии сперматогенеза очень низка.

Полученные данные заставляют прийти к выводу, что при изучении суммарной мутабельности спермы возрастная неоднородность облучаемых половых клеток самца дрозофилы не играет существенной роли и что получаемые в подобных опытах данные практически характеризуют мутабельность лишь зрелых спермиев. Следовательно, выводы из работ, проведенных без точного контроля возраста облучавшихся половых клеток дрозофилы, нельзя считать обесцененными отсутствием такого контроля, при условии их отнесения только к стадии зрелых спермиев.

Если замедленный подъем частоты леталей в сперматидях с увеличением дозы облучения действительно зависит от корреляции между возникновением рецессивных и доминантных леталей, как это предположили Мёллер с сотр., то аналогичного замедления подъема кривой, не объяснимого одним только совпадением двух и большего числа рецессивных леталей в одной клетке, можно ожидать и при общем увеличении частоты мутаций не за счет повышения радиочувствительности облучаемых клеток, а за счет увеличения дозы воздействия на менее радиочувствительные. Для проверки этого предположения были сопоставлены частоты рецессивных леталей в зрелых спермиях при дозах 3000 и 12000 г. Они оказались равными $5,32 \pm 0,523$ и $15,99 \pm 2,086\%$, соответственно. Между последней частотой и процентом, ожидаемым при прямой пропорциональности частоты дозе (19,17), нет достоверной разницы. В то же время эта частота (15,99%) вполне достоверно отличается от той (7,3%), какую мы должны были бы получить, если бы наблюдаемая частота при 12000 г находилась в таком же отношении к теоретически ожидаемой, в каком наблюдаемая в сперматидях при 4000 г (6,28%) находится к теоретически ожидаемой при той же дозе (16,34%). Очевидно, что повышение частоты мутаций за счет увеличения дозы не эквивалентно повышению, обусловленному увеличением радиочувствительности облучаемого материала. Можно было бы предположить, что неодинаковое повышение радиочувствительности отдельных клеток создает корреляцию между возникновением в них рецессивных и доминантных леталей, что и приводит к преимущественной гибели мутировавших клеток, тогда как при увеличении дозы воздействия подобной корреляции не возникает и отсева рецессивных леталей не происходит. Однако такое предположение подразумевает, что частота доминантных леталей в сперматидях должна возрастать быстрее, чем в зрелых спермиях. Проведенные нами предварительные опыты показывают, что это не так, в связи с чем вопрос о причинах отсутствия линейной зависимости частоты рецессивных леталей в сперматидях от дозы облучения требует иного объяснения.

Поступило
7 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. J. Muller, в кн. *Radiation Biology*, 1, 1954, p. 475. ² D. E. Lea, G. D. Catcheside, *J. Genetics*, 47, № 1, 10 (1945). ³ I. H. Herskowitz, *Am. Natur.*, 80 588 (1946). ⁴ K. G. Lüning, J. Sonderström, *Hereditas*, 43, № 3—4, 563 (1957). ⁵ Н. И. Дубинин, В. В. Хвостова, В. В. Мансурова, *ДАН*, 31, № 1, 386 (1941). ⁶ G. Bonnier, K. G. Lüning, *Hereditas*, 36, № 4, 445 (1950). ⁷ K. G. Lüning, *Hereditas*, 38, № 1, 91 (1952). ⁸ K. G. Lüning, *Hereditas*, 38, № 1, 108 (1952). ⁹ K. G. Lüning, *Hereditas*, 38, № 3, 321 (1952). ¹⁰ H. J. Muller, I. H. Herskowitz, S. Abrahamson, I. I. Oster, *Genetics*, 38, № 5, 741 (1954).

МИКРОБИОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. А. ИМШЕНЕЦКИЙ, Л. И. СОЛНЦЕВА
и Н. Ф. КУРАНОВА

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ВАРИАНТОВ
ASPERGILLUS NIGER, ОБРАЗУЮЩИХ ЛИМОННУЮ КИСЛОТУ**

Хорошо известно, что мутанты микроорганизмов, полученные под влиянием лучистой энергии, обладают, как правило, пониженной биохимической активностью. Одни из них относятся к сублетальным вариантам и при пересевах погибают, другие несут на себе явную печать дегенерации, образуют небольшие колонии, медленно развиваются, утрачивают частично или полностью активность различных ферментных систем и т. д.

Появление мутантов, обладающих более активными ферментными комплексами или способных осуществлять биосинтез определенных веществ интенсивнее, чем это делала исходная форма, — явление довольно редкое. Между тем именно такие варианты представляют особенный интерес. За последние десять лет у бактерий, дрожжей и плесневых грибов с помощью лучистой энергии был получен ряд мутантов, нашедших широкое практическое применение. Достаточно указать, что таким путем был получен штамм *penicillium chrysogenum*, образующий в сто раз больше пенициллина, чем сходная дикая форма гриба. Таким образом, экспериментальная изменчивость микроорганизмов открывает широкие перспективы для селекции культур, обладающих полезными свойствами.

Получение лимонной кислоты осуществляется с помощью культуры гриба *Aspergillus niger*, окисляющего сахарозу до лимонной кислоты. Применяемые культуры аспергилла были отобраны после сравнения ряда существующих штаммов, но среди них нет вариантов, полученных экспериментально, под влиянием лучистой энергии. В связи с этим нами были проведены исследования, задача которых сводилась к изучению физиологии вариантов *Aspergillus niger*, возникших в результате действия ультрафиолетовых лучей.

Материал и методика. Исходной культурой была культура *Aspergillus niger* 6/5, полученная от Ленинградского завода лимонной кислоты, где она применяется при производстве лимонной кислоты поверхностным способом. После выделения ряда одноконидиальных культур было установлено, что они обладают такой же — в смысле образования лимонной кислоты — активностью, как и исходная культура. Одна из одноконидиальных культур послужила для дальнейших исследований. Аспергилл культивировался при 32° на сусло-агаре с 1,5% NaCl, так как на этой среде наблюдается более обильное образование конидий. Из четырехдневной культуры, выросшей на скошенном солевом сусло-агаре, собирались конидии; они суспендировались в стерильной водопроводной воде: в 1 мл суспензии содержалось 7 млн. конидий. Затем 4 мл взвеси конидий помещались в чашку Петри, находящуюся на подвижном вращающемся столике. Верху взвесь облучалась ультрафиолетовыми лучами в течение 6 мин. 10 сек. На одну конидию при такой экспозиции приходилось $96 \cdot 10^{-3}$ эргов. Из взвеси облученных конидий делались разведения от 1 : 200 до 1 : 2000, которые высевались на чашки Петри с обычным сусло-агаром. Через 3—4 дня чашки просматривались, отмечались колонии, отличающиеся по своему внешнему виду от колоний исходной культуры, и из них производился

отсев. Затем у изолированных вариантов изучалась кислотообразующая способность на средах с сахарозой.

Результаты исследований. Изучение способности образовывать лимонную кислоту у различных мутантов позволяло отбирать наиболее перспективные культуры. Конидии из этих культур, в свою очередь, подвергались облучению, за которым снова следовал отбор более активных форм. После четырехкратного действия ультрафиолетовых лучей были получены три культуры: T_1 , T_2 и X , образующие больше лимонной кислоты, чем исходная культура. Генеалогия этих мутантов *Asp. niger* представлена на следующей схеме (рис. 1).

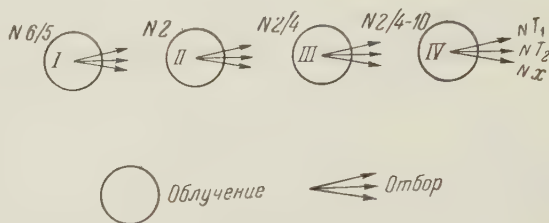


Рис. 1

Вопрос о возможности получения более активных вариантов с помощью однократного влияния лучистой энергии остается открытым. Однако имеющийся в нашей лаборатории опыт говорит о том, что мутанты, полученные после одного облучения, менее стойки и менее активны, чем мутанты, селекция которых осуществлялась ступенчато, т. е. после многократных повторных облучений.

Не останавливаясь на морфологической характеристике «промежуточных» вариантов, приведем только краткое описание исходной культуры и мутанта T_1 , как наиболее интересного в биохимическом отношении.

Исходная культура *Asp. niger* 6/5 образует на 5 день на сусло-агаре круглые колонии 6,5 см в диаметре с ровным, плоским краем. Колонии коричневатые-черные, поверхность пушистая с довольно длинным воздушным мицелием. Нижняя поверхность колонии в центре имеет радиальную складчатость. Образование конидий умеренное. Конидии округлые, полиморфные, 3,5—4,8 μ в диаметре. Ширина мицелия 3,5—6,8 μ . Длина клеток, составляющих мицелий 35—110 μ . Мицелий извитой, и эта его особенность объясняет складчатый характер роста, особенно хорошо заметный на жидких средах. Конидиеносцы довольно толстые, 24—27 μ , конидиальные головки 67—99 μ . Исходный штамм аспергилла отличается от диких форм, выделяемых из природы и дающих более плоские колонии и более обильно образующих конидии.

Мутант *Asp. niger* T_1 дает несколько меньшие по величине колонии — на 5 день их диаметр равен 4,5—5,0 см. Колония более складчатая, и ее центр и края окрашены в более светлый цвет, чем колония исходной культуры. Конидиальные головки располагаются концентрически на некотором расстоянии от центра. Нижняя поверхность колонии имеет значительную радиальную складчатость. Ширина мицелия 1,2—6,8 μ , ширина конидиеносцев 9,5—18,5 μ . Конидиальные головки меньше, их размер 34—104 μ . Конидии округлые, более полиморфные, чем у исходного штамма, их величина 2,7—6,0 μ .

Таким образом, мы видим, что исходная культура аспергилла и мутант T_1 отличаются по своим морфологическим признакам.

Для определения способности образовывать лимонную кислоту исходная культура *Aspergillus niger* 6/5 и ультрафиолетовый мутант *Asp. niger* T_1 выращивались на среде следующего состава: сахарозы 5,0 г, NH_4Cl 0,35 г, MgSO_4 0,05 г, KH_2PO_4 0,05 г, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,005 г, FeSO_4 0,0025 г, водопроводной воды 100 мл. С помощью соляной кислоты pH среды доводился

в 4,2. Среда разливалась по 40 мл в колбочки Эрленмейера емкостью в 100 мл. Заражение среды производилось водной взвесью конидий аспергилла, содержащей 200—250 тыс. конидий в 1 мл. Культуры аспергилла выращивались при 32°, в течение 36—40 час. до образования тонких белых складчатых пленок. Затем культуральная жидкость из-под пленок выливалась, пленки промывались стерильной водой, а затем под них подводилась среда,

Таблица 1

Динамика образования лимонной кислоты культурой *Aspergillus niger* 6/5 и его ультрафиолетовым мутантом

Культура	Возраст культу- ры в днях	Образовавшаяся лимонная кислота			Потребленный сахар		Сухой вес мице- лия, в г на 100 мл среды	
		в %, в среде	в г (%) на 1 г сух. миц.	в % к по- требл. сахару	в %, в среде	в г (%) на 1 г сух. миц.		
Asp. niger 6/5	3	7,0	4,8	} (100)	50,75	13,82	9,5	1,462
	4	8,2	4,9		52,4	15,65	9,5	1,650
	5	10,2	5,8		57,6	17,61	10,2	1,746
	6	11,4	6,4		59,9	19,03	10,6	1,781
	7	13,0	6,9		63,4	20,52	10,8	1,895
Asp. niger T ₁	3	8,1	7,6 (159)	57,7	14,03	13,2 (139)	1,064	
	4	10,3	9,0 (184)	62,8	16,41	14,3 (151)	1,151	
	5	12,1	9,4 (162)	68,5	17,67	13,7 (134)	1,293	
	6	13,9	10,1 (158)	70,7	19,67	14,3 (135)	1,372	
	7	15,0	10,1 (146)	74,3	20,19	13,6 (126)	1,481	

в количестве 30 мл, следующего состава: сахарозы 20 г, хлористого аммония 0,19 г, водопроводной воды 100 мл. Колбы с пленками снова помещались в термостат при 32°, и через определенные промежутки времени производились следующие определения: 1) количество образовавшихся кислот—титрованием 0,1 N раствором NaOH; 2) количество остаточного сахара в культуральной жидкости по Бертрану; 3) вес сухого мицелия. Было проведено большое число опытов, выясняющих динамику накопления лимонной кислоты в культурах исходной формы и ультрафиолетового мутанта. Результаты одного из опытов приведены в табл. 1. Эти данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Сухой вес мицелия мутанта T₁ на 25—30% меньше, чем у исходной культуры аспергилла.

2. Ультрафиолетовый мутант потребляет на 1 г сухого мицелия на 26—51% больше сахара, чем исходная форма гриба.

3. На 1 г сухого мицелия мутант образует на 46—84% лимонной кислоты больше, чем исходный гриб. Абсолютное количество лимонной кислоты в среде в культуре мутанта выше на 16—22%.

4. Выход лимонной кислоты на потребленный сахар в зависимости от возраста культуры у исходного штамма аспергилла составляет от 50,7 до 63,4%, у мутанта 57,7—74,3%.

Соответствующие анализы выяснили, что полученные мутанты образуют, так же как и исходный штамм, почти исключительно лимонную кислоту. Количество образовавшейся глюконовой и щавелевой кислот незначительно.

Более высокий выход лимонной кислоты не может быть объяснен меньшей затратой сахара на построение мицелия и зависит от биохимической активности культуры. Таким образом, применение ультрафиолетовых лучей позволяет получить мутанты *Aspergillus niger*, обладающие более высокой окислительной способностью, чем производственная культура этого гриба.

И. М. ВАСИЛЬЕВ, О. И. ПАРФЕНОВА и Н. Д. РЫБАЛКА

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ АЗОТИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТЕНИЯХ ПШЕНИЦЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 X 1958)

Раньше было показано, что в облученных растениях пшеницы накапливаются в большом количестве сахара ⁽¹⁾. Было установлено, что причиной этого является подавление роста при продолжающемся фотосинтезе ⁽²⁾. Можно было думать, что наряду с сахарами в растениях накапливаются и другие пластические вещества. Настоящее исследование является проверкой этого предположения в отношении азотистых веществ, поглощающих свет в зоне λ 240—300 м μ , т. е. циклических аминокислот и нуклеотидов.

Методика. Предварительно отобранные, однородные по величине семена озимой пшеницы 599 (суперэлига) проращивались на водопроводной

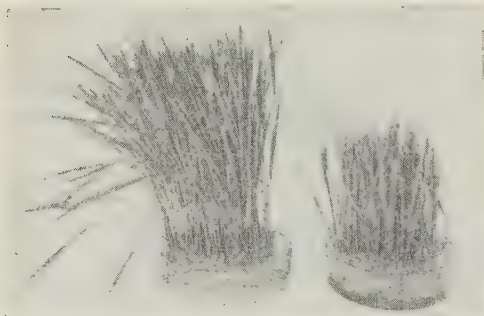


Рис. 1. Общий вид растений озимой пшеницы 599: *а* — необлученных, *б* — облученных через 9 дней после облучения дозой 5000 г

воде. Двухсуточные проростки раскладывались по 100 шт. на плексигласовых сетках и переводились на питательный раствор Кнопа. Растения росли в люминостате при постоянном освещении и температуре $23 \pm 2^\circ$. В возрасте 5—6 суток проростки облучались аппаратом РУМ-3 при 15 ма, 180 кв, без фильтра. Доза облучения 5000 г, полностью подавлявшая рост. В последующем производился анализ листьев необлученных и облученных растений сразу после облучения или через некоторое время после него.

Для анализа листья срезались у основания, замораживались жидким азотом и растирались в замороженном состоянии до тонкого порошка. Порошок заливался дистиллированной водой из расчета 1 : 10 и экстрагировался при комнатной температуре в течение часа. Затем экстракт отфильтровывался, разбавлялся водой и просматривался на кварцевом спектрофотометре Бекмана (СФ-4) с водородной лампой.

Результаты. На рис. 2 представлены результаты опытов, в которых были сделаны определения оптической плотности вытяжек из листьев сразу после облучения, через 7, 13 и 18 суток после облучения.

Сразу после облучения оптическая плотность вытяжек из необлученных и облученных растений мало различается (рис. 1 *а*). Примерно такая же картина наблюдалась и через сутки после облучения. Через 7 суток после облучения вытяжки из облученных растений имеют уже значительно более высокую оптическую плотность, чем вытяжки из необлученных растений (рис. 1 *б*). Эти вытяжки также сильно опалесцируют и значительно труднее фильтруются.

С дальнейшим увеличением времени после облучения оптическая плотность вытяжек из растений все более увеличивается (рис. 2 в, г).

Для выяснения характера веществ, поглощающих в зоне λ 240—300 м μ , была применена методика, предложенная Эннау (³), по которой для сравнения с вытяжкой из растений в параллельную кювету наливается не вода, раствор нуклеиновой кислоты. Таким образом, прибор показывает оптическую плотность тех веществ, которые остаются в вытяжке, за исключением нуклеотидов. Если в вытяжке нет значительного количества других

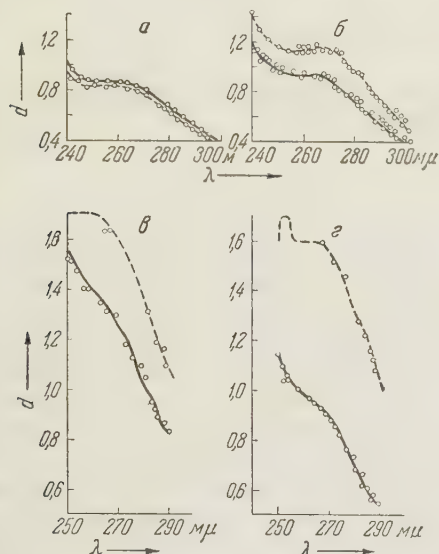


Рис. 2. Графики изменений оптической плотности вытяжек в зоне λ 240—300 м μ из необлученных (сплошные кривые) и облученных (пунктирные кривые) растений. а — сразу после облучения, б — через 7 суток, в — через 13 суток и г — через 18 суток после облучения

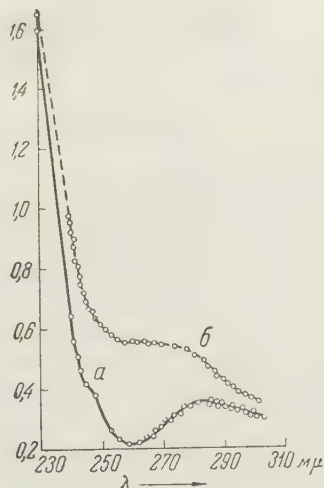


Рис. 3. График изменений оптической плотности вытяжек в зоне λ 230—300 м μ из необлученных растений. а — в сравнении с раствором нуклеиновой кислоты, б — в сравнении с водой

еще веществ, поглощающих в зоне λ 240—300 м μ , получается кривая оптической плотности, характерная для циклических аминокислот и белков с максимумом в зоне λ 280 м μ . На рис. 3 приводится результат одного из таких опытов.

Обсуждение результатов. Из изложенного следует, что облученные растения озимой пшеницы в благоприятных для фотосинтеза условиях накапливают в листьях значительное количество циклических аминокислот и нуклеотидов. Процесс образования этих веществ, так же как и сахаров, в облученных растениях не подавляется, в отличие от листа, который, как это было показано раньше (⁴), у пшеницы уже при дозе 1000 г полностью прекращается. Именно поэтому в облученных растениях накапливаются аминокислоты и нуклеотиды, и тем в большем количестве, чем больше времени продолжается фотосинтез после облучения.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
30 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Васильев, Н. Д. Рыбалка, Цынь Су-юнь ДАН, 119, № 1 (1958). ² И. М. Васильев, Н. Д. Рыбалка, ДАН, 121, № 1 (1958). ³ Е. А. П., Canad. J. Biochem. and Physiol., 33, № 5 (1955) ⁴ И. М. Васильев, ДАН, 116, 1 (1957).

Е. Н. КОПЫЛОВА

ВЛИЯНИЕ ХРОНИЧЕСКОГО ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА КРОВЬ МЫШЕЙ

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 9 X 1958)

В настоящее время исследователи уделяют большое внимание действию хронических общих облучений на млекопитающих. Интерес к этому вопросу определяется прежде всего его практической значимостью, связанной с необходимостью установления так называемых допустимых доз воздействия (1, 2). К числу наиболее характерных нарушений, возникающих в организме животного при воздействии ионизирующей радиации, относятся изменения морфологической картины периферической крови (3-15). По данным одних исследователей, длительное облучение при малых дозах рентгеновских или гамма-лучей не оказывает заметного влияния на количественные изменения форменных элементов крови (6, 12, 11), тогда как другие авторы наблюдали изменения в периферической крови при тех же условиях облучения (1, 4, 5, 8, 9, 13). Актуальность этой проблемы побудила нас провести исследования по влиянию хронического облучения малыми дозами гамма-лучей на периферическую кровь животных.

Таблица 1

Суммарная доза (в рентгенах)

Ежедневная доза, г	Длительность облучения			
	3 мес.	6 мес.	9 мес.	12 мес.
0,4	28,8	57,6	86,4	115,2
0,2	14,4	28,8	43,2	57,6
0,1	7,2	14,4	21,6	28,8
0,05	3,6	7,2	10,8	14,4

Опыт проводили на мышах линии С-57 (черные), весом 18—20 г. Животных подвергали в течение 6 дней неделе ежедневному 8-часовому облучению в дозах: 0,4; 0,2; 0,1 и 0,05 в день — так на протяжении года. Источником гамма-излучений был Co^{60} . Кровь брали из хвостовой вены через 3, 6, 9 и 12 мес. после облучения. Соответственно ежедневным дозам и срокам облучения суммарная доза представлена в табл. 1.

Мазки крови фиксировали метиловым спиртом и окрашивали по Романовскому. Формула крови устанавливалась после подсчета 200 клеток и каждого животного. Подсчитывалось в камере Горяева число лейкоцитов эритроцитов в 1 мм^3 крови. Количество гемоглобина определяли гемоглобинометром Сали.

Как видно из табл. 2, исходное число лейкоцитов было практически одинаковым у опытных и контрольных животных, в то время как в процессе облучения, в ряде случаев, начали появляться достоверные различия между опытными и контрольными группами.

В контрольной группе мышей были отмечены возрастные изменения количества лейкоцитов, выражающиеся в их снижении только через 12 мес. после начала работы.

В группе животных, облучавшихся 0,05 г в день, через 3 мес. после начала облучения была отмечена некоторая лейкопения (разница в количестве лейкоцитов по сравнению с контролем статистически достоверна).

$<0,016$). В остальные периоды облучения и до конца эксперимента число лейкоцитов мало отличалось от такового в контрольной группе.

У мышей, облучавшихся ежедневной дозой 0,4 г, через 6 мес. после начала облучения наблюдалось резкое падение лейкоцитов по сравнению с контролем (разница статистически достоверна: $p < 0,001$). После 9 и 12 мес. воздействия число лейкоцитов начинает выравниваться и становится мало отличимым от контрольного числа лейкоцитов.

Таблица 2

Изменение числа лейкоцитов при хроническом облучении гамма-лучами

№№ г.п.	Ежедневная доза, г	До облучения	После облучения							
			через 3 мес		через 6 мес.		через 9 мес.		через 12 мес.	
			ж	л	ж	л	ж	л	ж	л
1	0,4	$17,17 \pm 0,83$	26	$14,24 \pm 1,45$	26	$10,70 \pm 0,59$	25	$16,22 \pm 1,38$	19	$12,0 \pm 1,09$
2	0,2	$17,30 \pm 1,90$	10	$17,90 \pm 1,60$	15	$15,10 \pm 1,24$	15	$14,71 \pm 1,87$	15	$15,20 \pm 1,34$
3	0,1	$17,0 \pm 0,50$	10	$13,30 \pm 1,56$	16	$15,86 \pm 1,55$	16	$16,25 \pm 2,78$	12	$20,25 \pm 2,37$
4	0,05	$17,55 \pm 1,36$	20	$12,17 \pm 1,15$	20	$12,55 \pm 1,0$	20	$13,30 \pm 1,13$	20	$15,0 \pm 1,57$
5	контр.	$16,45 \pm 1,31$	20	$16,20 \pm 1,25$	20	$15,75 \pm 1,41$	20	$15,60 \pm 0,75$	20	$12,30 \pm 1,13$

Примечания: 1. ж — число животных, л — число лейкоцитов. 2. Число животных до начала опыта соответствовало числу животных к началу опыта.

Таким образом, при ежедневной дозе 0,4 г мы встречаемся с несомненным угнетением лейкопоэза через 6 мес. и при 0,05 г через 3 мес. после облучения. При ежедневной дозе 0,2 г не наблюдалось сколько-нибудь значительных отклонений от контроля по числу лейкоцитов на протяжении всего периода наблюдений. В группе животных при ежедневной дозе 0,1 г число лейкоцитов в течение 9 мес. мало отличалось от контроля, но через 12 мес. оно достигло такой величины, которая существенно превышала таковую в контроле (разница статистически достоверна: $p < 0,002$).

В данном случае обнаруживается раздражающее влияние на кроветворные органы ежедневной дозы 0,1 г. Падение количества форменных элементов белой крови после 6 мес. облучения у всех групп животных происходит в основном за счет лимфоцитов, тогда как количество нейтрофилов существенно увеличивается (табл. 3).

Таблица 3

Изменение числа форменных элементов белой крови при хроническом гамма-облучении (в процентах)

№№ г.п.	Ежедневная доза, г	До облучения			Через 3 мес.			Через 6 мес.			Через 9 мес.			Через 12 мес.		
		л	н	п	л	н	п	л	н	п	л	н	п	л	н	п
1	0,4	66	28	6	62	33	5	55	40	5	57	37	6	51	45	4
2	0,2	65	30	5	69	27	4	54	39	7	56	37	7	52	44	4
3	0,1	68	29	3	66	30	4	51	43	6	54	40	6	56	41	3
4	0,05	67	26	7	64	32	4	59	35	6	57	37	6	57	38	5
5	контр.	62	30	8	60	36	31	63	31	6	60	34	6	53	44	3

Примечание: л — лимфоциты, н — нейтрофилы, п — прочие клетки.

Количественным изменениям клеток белой крови сопутствуют цитоморфологические изменения, которые выражаются в появлении после 6 мес. облучения у мышей при ежедневной дозе 0,4 г, довольно заметного карлиоза. После 3-месячного облучения при ежедневных дозах 0,2; 0,1 и 0,05 г наблюдается лизис ядер в отдельных лимфоцитах. В крови контрольных животных цитоморфологических изменений отмечено не было. Количество

эритроцитов и цветной показатель в опытных группах мышей не отличались от таковых у контрольных животных.

Процентное содержание гемоглобина у облученных и контрольных животных к концу эксперимента значительно падает (табл. 4), что можно объяснить возрастными изменениями у мышей.

Количество гемоглобина у мышей при хроническом гамма-облучении (в процентах)

Таблица 4

№№ п.п.	Ежедневная доза, г	До облучения	После облучения			
			через 3 мес.	через 6 мес.	через 9 мес.	через 12 мес.
1	0,4	90,3	89,4	82,1	75,4	68,9
2	0,2	85,8	88,6	85	78,6	75,6
3	0,1	92,5	91,4	83,4	78,2	76,4
4	0,05	88,7	90	83,1	79,3	71,4
5	контр.	90	88,6	85,8	77,1	74,9

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что на фоне возрастных изменений контроле в виде лейко- и лимфопении, развившихся к концу года наблюдений, у мышей, хронически облучавшихся малыми дозами гамма-лучей, обнаруживается угнетающее лейкопоз действующей ежедневной дозы 0,05 г через 3 мес и 0,4 г — через 6 мес. после воздействия. Ежедневная доза 0,1 г вызывает

гиперрегенерацию клеток белой крови через год после облучения. Красная кровь в наших условиях опыта остается без изменений.

Институт генетики
Академии наук СССР

Поступило
29 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Егоров, В. В. Бочкарев, Кроветворение и ионизирующая радиация, 1950. ² М. Н. Побединский, Лучевые осложнения при рентгено-радиотерапии, 1954. ³ J. E. Duplan, C. R., **234**, 20, 202 (1952). ⁴ L. O. Jacobson, Ek Marks, Radiology, **93**, 3, 286 (1947). ⁵ L. O. Jacobson, Ek. Marks, E. Lorenz, Radiology, **52**, 3, 371 (1949). ⁶ W. B. Bloom, L. O. Jacobson, Blood, **3**, 5, 586 (1951). ⁷ E. L. Lorenz, Am. J. Roentgenol., **63**, 2, 176 (1950). ⁸ С. Ф. Беренс, Радиоактивный распад и медицина, ИЛ, 1954. ⁹ R. Пара, Strahlentherapie, **84**, 2, 245 (1951). ¹⁰ Л. Гемпельман, Г. Лиско, Г. Гофман, Острый лучевой синдром, ИЛ, 1954. ¹¹ H. Landendorf, Strahlentherapie, **90**, 3, 408 (1953). ¹² F. S. Lawrence, A. H. Dawdy, W. E. Valentine, Radiology, **51**, 3, 400 (1948). ¹³ E. Lorenz, W. E. Heston, A. B. Eschenbrenner, H. K. Deringer, Radiology, **49**, 3, 247 (1947). ¹⁴ З. К. Клейст-Павлова, Вестн. рентгенол. и радиол., **17**, 389 (1936). ¹⁵ H. A. Blair, Biological Effects of External Radiation, N. Y., 1954.

Л. П. ГАВРИЛОВА, А. С. СПИРИН
и член-корреспондент АН СССР А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ pH
И ИОННОЙ СИЛЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОПОЛИМЕРНОЙ
РИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ**

Изучение условий стабильности высоких полимеров рибонуклеиновой кислоты (РНК) представляет в настоящее время одну из самых актуальных задач в исследовании этой группы биологически важных соединений. Это связано с исключительной лабильностью РНК *in vitro*. Так, даже простое препаративное получение ее из клеточных организмов, как уже неоднократно отмечалось в литературе, почти неизбежно связано с той или иной степенью ее деградации (¹). Лишь в последние годы были предложены методы (^{2, 3}), позволяющие избежать в процессе выделения как ферментативных, так и жестких химических воздействий на РНК. Наиболее успешными были попытки по выделению РНК из растительных вирусов. На примере РНК из вируса табачной мозаики (ВТМ) удалось показать нативность выделяемой высокомолекулярной РНК (⁴⁻⁶). Однако получаемая из ВТМ биологически активная (инфекционная) РНК довольно быстро теряет свою инфекционность при инкубации в нейтральном водном или солевом растворе, что говорит о нестойкости ее нативного состояния (^{5, 6}). Редди и Найт (⁷) опубликовали данные о том, что в их опытах с высокомолекулярной РНК из ВТМ инкубация ее в 0,1 М ацетатном буфере pH 5,3 в течение 18 час. при 37° приводила к значительной деградации полинуклеотида, вплоть до появления диализуемых фрагментов.

Во всех указанных случаях, однако, нет четкого доказательства, что наблюдаемые процессы спонтанной потери инфекционности или прямой деградации полинуклеотида обусловлены самой химической нестойкостью изучаемого полимера в данных условиях. С одной стороны, в некоторых случаях возможно наличие в препаратах РНК следов рибонуклеазы, которая обуславливает ферментативную деградацию РНК при инкубации. С другой стороны, неизвестно, обусловлена ли спонтанная потеря инфекционности русской РНК той или иной деградацией полинуклеотида или же она связана с совсем другими механизмами.

С целью решить, действительно ли в растворах высокомолекулярной РНК происходит прогрессивная спонтанная деградация полинуклеотидов, мы применили спектрофотометрический критерий. Его применение основано на том факте, что распад нуклеиновых кислот сопровождается интенсификацией их ультрафиолетового поглощения (⁸) («гиперхромический эффект»). В случае неустойчивости межнуклеотидных связей полинуклеотида должно иметь место прогрессивное увеличение ультрафиолетового поглощения. Даже крайне медленный процесс распада легко выявить путем длительной инкубации раствора полинуклеотида. Появление же 1% диализуемых фрагментов (⁷) означает настолько глубокую деградацию, которая не может не проявиться в резком увеличении поглощения.

В качестве материала для постановки опытов мы использовали высокомолекулярную РНК из ВТМ. ВТМ получали из сока зараженных табачной

мозаикой листьев томата путем комбинирования многократного переосаждения его сульфатом аммония с трехкратным препаративным ультрацентрифугированием. Это обеспечивало высокую чистоту препаратов ВТМ, в том числе, видимо, и от примесей рибонуклеазы. РНК получали из ВТМ непосредственно перед постановкой каждого опыта путем фенольной депротенинизации по несколько измененному методу Гирера — Шрамма⁽⁵⁾. 0,5%—1% раствор ВТМ забуферивали пирофосфатным буфером pH 8 до концентрации 0,01 М, после чего приливали равный объем водонасыщенного фенола и $1/10$ объема хлороформа и весьма интенсивно встряхивали (на максимальных скоростях электрической мешалки) в течение 10 мин. Всю обработку вели на холоду. После центрифугирования при 0° водную фазу подвергали повторной фенольной депротенинизации. Осаждение РНК из водной фазы производили путем прибавления 3 объемов холодного спирта и нескольких капель 2 М ацетатного буфера pH 5,4. Осадок промывали 65—70% спиртом, содержащим ацетат (0,5 мл 2 М ацетатного буфера на 100 мл смеси спирт: вода = 3 : 1), и растворяли в соответствующем буфере. Раствор непосредственно использовали для опыта. Препарат в день получения обладал биологической активностью — инфекционностью (порядка 1% от расчетного по весу вируса). Путем качественных микрохимических реакций на блок, электронномикроскопического контроля и изучения динамики падения инфекционности со временем было доказано, что препараты не содержат вирусных частиц и инфекционная активность обусловлена самими молекулами вирусной РНК (подробности публикуются отдельно). Таким образом, в нашем распоряжении имелся препарат нативной РНК. Интенсивная фенольная депротенинизация гарантировала инактивацию возможных следов рибонуклеазы. Молекулярный вес по данным измерения вязкости и константы седиментации был порядка миллиона (10^6).

Для постановки опытов с длительной инкубацией использовали буферные растворы ионной силой (μ) от 0,01 до ~ 1 , с различными pH. Содержимое РНК в растворе соответствовало приблизительно 20—25 μ г на 1 мл. Инкубацию проводили в термостате при 37° с хлороформом в качестве антисептика. Пробирки с пробами закрывали притертыми пробками. Инкубируемые растворы после охлаждения до комнатной температуры непосредственно измеряли на спектрофотометре СФ-4 в односантиметровых кварцевых кюветах при 260 и 270 м μ . Полученные экстинкции пересчитывали на одну молярную концентрацию нуклеинового фосфора, выражая их, таким образом, в величинах $\varepsilon(P)$. Результаты представлены в табл. 1.

Во-первых, из представленной таблицы видно, что чем выше ионная сила растворителя (буфера), тем ниже поглощение раствора РНК. Это явление оказалось полностью обратимым и совершенно не связанным с распадом или «денатурацией» РНК. В растворах различной ионной силы РНК, имеющие различные молярные поглощения (от $\varepsilon(P)_{260} = 7500$ при $\mu \sim 1$ до $\varepsilon(P)_{260} = 8100$ при $\mu = 0,01$), сохраняет приблизительно одну и ту же инфекционность и высокий молекулярный вес.

Во-вторых, из таблицы видно, что (принимая во внимание ошибку в $\pm 3\%$) в зоне pH 5,4—7,4 растворы РНК не обнаруживают никаких изменений в поглощении при 20-дневной инкубации, независимо от ионной силы растворителя (в пределах 0,01—1). Это, очевидно, свидетельствует о стабильности рибополинуклеотида в этом районе pH. Потеря инфекционности при этом не сопровождается видимыми изменениями в ультрафиолетовом поглощении раствора, что может говорить о независимости этого процесса от явления нестабильности межнуклеотидных связей.

В-третьих, при инкубации раствора РНК при pH 5,0 и 8,5 намечается некоторая тенденция к увеличению поглощения, что свидетельствует о возможном распада в этих зонах pH известной нестабильности РНК. Эта нестабильность проявляется только в растворах с высокой ионной силой ($\mu \sim 1$). При pH 9,0 и в еще большей мере при pH 9,5 наблюдается уже при любой ионной силе определенный прогрессивный распад РНК, сказывающийся в зн

Таблица 1

Влияние 20-дневной инкубации (37°) в различных условиях pH и ионной силы (μ) на спектрофотометрические показатели растворов РНК

Буфер	pH	μ	$\varepsilon (P)_{260}$			Процент интенсификации за 20 дн.
			инфекц. РНК		неинфекц. РНК	
			0 дн. инкуб.	2 дня инкуб.	20 дн инкуб.	
Ацетатный	5,0	0,01	7920	7950	7820	— 1,3
		0,10	7830	7820	7930	+ 1,3
		1,00	7660	7520	8000	+ 4,4
	5,4	0,01	8040	7950	7950	— 1,1
		0,10	7930	7850	8020	+ 1,1
		1,00	7650	7650	7520	— 1,8
Фосфатный	7,4	0,01	8060	8100	8150	+ 1,1
		0,10	7880	7880	8010	+ 1,7
		1,00	7500	7500	7660	+ 2,2
Глициновый	8,5	0,01	8180	8100	8350	+ 2,0
		0,10	7960	7850	8180	+ 2,8
		1,00	7870	7750	8760	+11,4
	9,0	0,01	8130	8280	8430	+ 3,7
		0,10	7920	7950	8550	+ 8,0
		1,00	7720	8020	9970	+29,1
	9,5	0,01	8180	8250	8540	+ 4,4
		0,10	7960	8050	9230	+15,8
		1,00	7800	7800	10500	+35,0

ительной интенсификации ультрафиолетового поглощения после 20-дневной инкубации. При этом скорость деградации увеличивается с увеличением ионной силы раствора. Опыты с продлением инкубации до нескольких месяцев показывают, что при этих pH величина поглощения раствора стремится к величине поглощения эквивалентной смеси свободных моноуклеотидов ($\varepsilon(P)_{260} = 11400$). Это заставляет нас считать, что указанная интенсификация поглощения происходит вследствие прогрессивного распада ежнуклеотидных связей РНК.

Таким образом, суммируя сказанное, мы заключаем, что как ниже pH 5, так и выше pH 8,5 мы имеем зоны нестабильности рибополинуклеотида — очевидно, за счет нестабильности в этих условиях pH самой фосфодиэстерной межнуклеотидной связи. Между этими крайними pH РНК стабильна по оптическому показателю при любой ионной силе (во всяком случае от 0,01 до 1).

Мы полагаем, что появление в опытах Редди и Найта (⁷) диализуемых фрагментов при инкубации РНК в условиях pH 5,3 $\mu = 0,1$ и $t = 37^\circ$ в течение 18 час. является, вероятнее всего, следствием загрязнения их препаратов рибонуклеазой или результатом какой-либо экспериментальной ошибки, и считаем, что вряд ли можно согласиться с их выводом о нестабильности ежнуклеотидных связей в этих условиях. Точно так же вряд ли можно согласиться и с мнением Уайтфелда (⁹) и Брауна и Тодда (¹⁰) о стабильности ежнуклеотидных связей РНК при pH 9,5—10,5 (20—37°).

Из наших опытов следует, что спонтанная потеря инфекционности, задерживающаяся на 2—4 день инкубации, никак не сказывается на величине поглощения РНК. Представляется вероятным, что этот процесс не является следствием нестабильности межнуклеотидных связей.

В наших опытах оказалось, что скорость потери инфекционности не сильно зависит от температуры (например, 0; 20 и 37°) — в противоположность ферментативному процессу; не зависит в сколько-нибудь значительной мере

от ионной силы и pH от 5,4 до 8,2 — в противоположность процессу распада водородных связей или гидролизу межнуклеотидных; замедляется при применении хлороформа в качестве антисептика вместо толуола; замедляется в буферах, связывающих тяжелые металлы (например, пирофосфат); заметно ускоряется аэрацией. При инкубации раствора РНК при 37° в 0,01 M пирофосфатном буфере с хлороформом в герметически закрытом сосуде мы получили сохранение высокой инфекционности РНК (около 50 % от первоначальной инфекционности) на 6 сутки ее инкубации. Мы пришли к предположению, что основным фактором, влияющим на процесс спонтанной потери инфекционности вирусной РНК, является окисление. Недавно к аналогичному выводу о роли окисления пришел и Пири (11).

Таким образом, мы считаем, что процесс потери инфекционности вирусной РНК, происходящий при инкубации в нейтральных растворах и связанный с нестойкостью нативного состояния РНК, не является следствием нестойкости межнуклеотидных связей рибополинуклеотида. Межнуклеотидные связи РНК представляются нам относительно стабильными в зоне pH 5 до 8,5, выдерживающими многодневную инкубацию при 37°.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
25 X 1958

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. Magasanik, *The Nucleic Acids*, N. Y., 1, 1955, p. 373. ² A. M. Cresfield, K. C. Smith, F. W. Allen, *J. Biol. Chem.*, 216, 185 (1955). ³ K. S. Kirby, *Biochem. J.*, 64, 405 (1956). ⁴ H. Fraenkel-Conrat, R. C. Williams, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 41, 690 (1955). ⁵ A. Gierer, G. Schramm, *Nature*, 177, 702 (1956); *Zs. Naturforsch.*, 11 b, 138 (1956). ⁶ H. Fraenkel-Conrat, B. Singer, R. G. Williams, *Biochim. et Biophys. Acta*, 25, 87 (1957). ⁷ K. K. Reddi, C. A. Knight, *Nature*, 180, 374 (1957). ⁸ G. H. Beaven, E. R. Holliday, E. A. Johnson, *The Nucleic Acids*, N. Y., 1, 1955, p. 493; B. Magasanik, E. Chargaff, *Biochim. et Biophys. Acta*, 7, 396 (1951); K. K. Reddi, *Biochim. et Biophys. Acta*, 27, 1 (1958). ⁹ P. R. Whitfield, *Biochem. J.*, 58, 390 (1954). ¹⁰ D. M. Brown, A. R. Todd, *The Nucleic Acids*, N. Y., 1, 1955, p. 409. ¹¹ N. W. Pirie, IV Intern. Congr. Biochem., Wien, Symp. VII, *Biochemistry of Viruses*, № 7, 1958.

Исполнительный член АМН СССР Л. А. ЗИЛЬБЕР, Г. И. АБЕЛЕВ, З. А. АВЕНИРОВА,
Н. В. ЭНГЕЛЬГАРТ и З. Л. БАЙДАКОВА

О РАЗЛИЧИЯХ АНТИГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ЦИТОПЛАЗМАТИЧЕСКИХ ГРАНУЛ ПЕЧЕНИ И ГЕПАТОМЫ МЫШЕЙ

Работами нашей лаборатории показано наличие в злокачественных опухолях специфических опухолевых антигенов (^{1,2}), что было подтверждено также и другими лабораториями. В настоящее время наиболее актуальными являются вопросы выделения и изучения природы специфических антигенов. Весьма целесообразным при изучении этих вопросов является использование реакции преципитации в геле (³) в сочетании с химическим разделением тканевых антигенов. Реакция преципитации в геле позволяет разделить количество отдельных антигенов в исследуемой системе и провести сравнение находящихся в ней индивидуальных антигенов. Благодаря тому она может служить хорошим контролем при разделении тканевых антигенов и широко использоваться для анализа антигенной структуры опухолей, в отличие от остальных серологических реакций, учитывающих лишь суммарные свойства изучаемых систем. В настоящей работе мы изучили применимость реакции преципитации в геле для выяснения антигенных отличий опухолевой и нормальной ткани. При этом учитывались данные об упрощении антигенной структуры тканей при их канцеризации (⁶).

Исследовались в отличие от предыдущих работ нашей лаборатории не только фракции тканей, осаждаемые при pH 4,5, а клеточные гранулы, как наши данные (⁷) и данные других авторов (^{8,9}) указывают на антигенные изменения гранул при малигнизации. Для сравнительной оценки результатов, получаемых различными методами, была использована также реакция анафилаксии с десенсибилизацией.

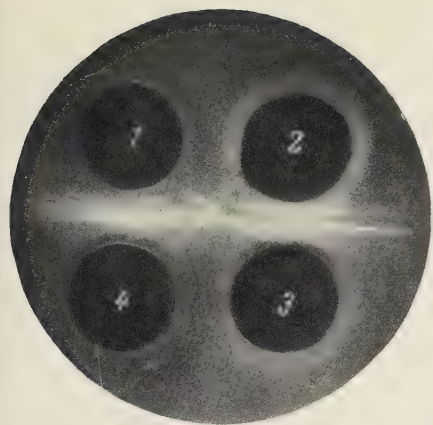
Работа проводилась на перевивной гепатоме мышей линии C₃HA, полученной Гельштейн (¹⁰), и на печени мышей той же линии. В части опытов пользовались мыши C₅₇, CC₅₇ и беспородные*.

Цитоплазматические гранулы выделялись из перфузированной печени сепараторе АСЛ-2 (¹¹) из 10% гомогената на изотоническом растворе сахарозы при 14 000 об/мин и скорости подачи жидкости ~ 800 мл/час. Использование сепаратора позволяло брать в опыт до 80 г ткани.

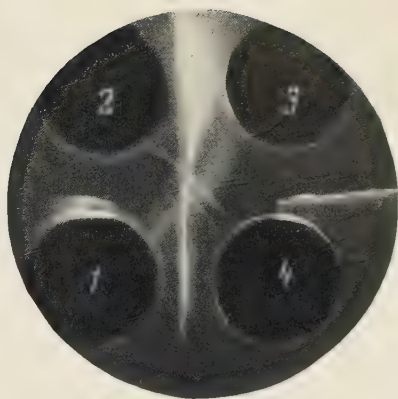
Электронномикроскопический анализ показал, что фракция гранул состоит из смеси митохондрий и микросом.

Для реакции преципитации суспензия гранул растворялась в дистиллированной воде при подщелачивании 1% NaOH до pH 9,0—9,5, после чего разводилась до pH 7,8—8,2 осторожным подкислением 0,5% уксусной кислотой и осветлялась 20 мин. при 15 000 об/мин. При такой обработке практически весь материал гранул переходил в раствор.

* Антигенных отличий между линиями нам выявить не удалось.



a



б

Рис. 2. Сравнение систем печень — антипеченочная сыворотка и гепатома—антигепатомная сыворотка. *a*: 1—белковая фракция МмП, 2—белковая фракция МмГ, 3—анти-МмП-сыворотка (№ 647), 4—анти-МмГ-сыворотка (№ 638). *б*: 1 — белковая фракция МмП, 2—белковая фракция МмГ, 3 — анти-МмП-сыворотка (№ 645), 4—антигепатомная сыворотка (№ 441)

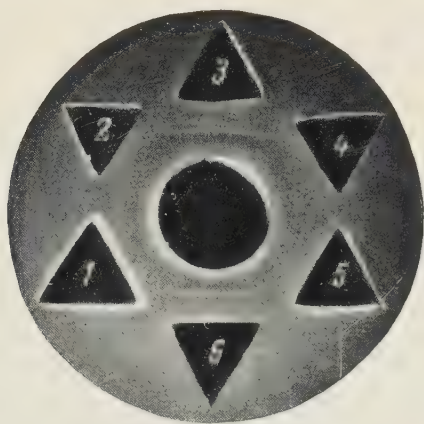


Рис. 3. Реакция преципитации в агаре между антигепатомной сывороткой, нейтрализованной избытком МмП, и антигенами различных органов и гепатомы. В центре—анти-МмГ-сыворотка, нейтрализованная избытком МмП, 1—антиген МмП, 2 — Мм легких, 3 — белковая фракция МмГ, 4—Мм почки, 5—Мм селезенки, 6—МмГ

и четко, чем линии появляющихся в гепатоме антигенов, но те и другие выявлялись регулярно на разных сыворотках в серии опытов. Наличие специфических гепатомных антигенов выявлялось также при интралинии антигепатомных сывороток антигенами МмП (рис. 3). Очевидно, что часть антигенного спектра гепатомы выявляется сывороткой, не реагирующей уже с нормальными антигенами не только печени, и легких, селезенки и почек. Результаты, полученные методом преципитации, были сравнены с данными реакции анафилаксии с десенсибилизацией.

Таблица 1

№ свинки	Сенсибилизация		Последняя десенсибилизация			Разрешающий опыт		
	анти- ген	доза бел- ка, мг	антиген	доза белка, мг	реак- ция	антиген	доза белка, мг	реакция
75	МмГ	4	МмП	6,0	—	МмГ	6,0	+++
76				6,0	—		4,5	+±
78				6,0	—		6,0	++
74				6,0	—		6,0	++
91	МмП	4	МмГ	5,8	±	МмП	5,7	+++
92				3,8	—		4,0	+
103				4,2	—		4,2	+
104				4,2	—		4,2	++++

Табл. 1, в которой приведены результаты типичных опытов, показывает, что оба метода давали тождественные результаты. Аналогичные данные, полученные методом анафилаксии, были сообщены ранее Артамоновой и Левиной⁽⁹⁾ и Гельштейн⁽⁶⁾.

Таким образом, метод преципитации в агаре, подобно методу анафилаксии с десенсибилизацией, позволяет обнаружить в гранулах гепатомы специфический антиген, отсутствующий в печени. Вместе с этим в гранулах печени обнаруживаются антигены, исчезающие при канцеризации. Применение этого метода позволяет оценить поведение индивидуальных антигенов в сложных системах и открывает пути к их химическому делению.

Институт эпидемиологии и микробиологии
им. Н. Ф. Гамалея
Академии медицинских наук СССР

Поступило
4 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. А. Зильбер, Adv. Cancer. Res., 5, 291 (1958). ² Л. А. Зильбер, Усп. р. биол., 30, 188 (1950). ³ O. Ouchterlony, Acta Pathol. Micr. Scand., 32, 231 (1953). ⁴ E. Weiler, Zs. Naturforsch., 11b, 31 (1956). ⁵ M. Seligman, P. Garg, J. Bernard, Sang, 26, 52 (1955). ⁶ В. И. Гельштейн, Тез. докл. Всесоюз. онкол. конфер., 1958, стр. 71. ⁷ Л. А. Зильбер, Н. В. Арциссов, Г. И. Абелев, ДАН, 100, 331 (1955). ⁸ J. Kidd, Cold. Spring Harb. Sympos., 11, 94 (1946). ⁹ В. А. Артамонова, Д. М. Левина, Тез. докл. Всесоюз. онкол. конфер., 1958, стр. 42. ¹⁰ В. И. Гельштейн, Вопр. онкол., 179 (1956). ¹¹ Е. С. Новикова, В. М. Джинчарадзе, Г. И. Абелев, Вопросы патогенеза и иммунологии опухолей, 1956, стр. 179.

Б. А. РУБИН и В. Ф. GERMANOVA

О СИНТЕЗЕ ПИГМЕНТОВ В КОРНЯХ

(Представлено академиком А. И. Опариным 25 VIII 1958)

В предыдущих работах ^(1,2) нами было установлено, что синтез пигментов в листьях в значительной степени зависит от особенностей и свойств корневых систем.

Эти данные позволяют предположить, что участие корней заключается в снабжении надземных частей растения некоторыми соединениями, необходимыми для синтеза молекулы пигмента. Не исключено также, что из корневых систем в листья поступают активные вещества типа биокатализаторов, которые оказывают влияние на интенсивность и направление реакции синтеза пигментов.

Одним из путей выяснения этого сложного вопроса может служить изучение процессов образования пигментов непосредственно в тканях корней. В литературе имеются некоторые указания о способности корней ряда растений зеленеть на свету ⁽³⁻⁵⁾.

Для дальнейшего развития наших исследований в этой области представлялось важным выяснить, связано ли влияние, оказываемое корнями определенных растений на синтез пигментов в листьях, со способностью этих корневых систем осуществлять конечный синтез пигментов непосредственно в своих тканях. В этом направлении нами проведена работа, результаты которой излагаются в настоящей статье*.

Объектами наблюдений служили конский боб, подсолнечник и настурция. Как показали наши прежние исследования, эти растения различаются по содержанию зеленых и желтых пигментов в листьях: для конского боба характерно высокое содержание зеленых пигментов, для подсолнечника — каротиноидов. Дополнительно в опыты были включены горох и кукуруза.

Растения выращивались в водных культурах на питательной смеси Кнорпа с добавлением микроэлементов — В, Мп, Мо. Семена проращивались в темноте 3—4 дня, затем проростки переносились на питательный раствор

Таблица 1

Содержание пигментов в корнях опытных растений после 10 дней освещения (в миллиграммах на 100 г сырого веса)

Растение	Хлорофиллы			Каротиноиды			$\frac{a+b}{kr+ks}$
	a	b	a+b	кр	кс	кр+кс	
Конский боб	1,68	0,66	2,34	0,014	0,120	0,134	17,5
Подсолнечник	1,21	0,39	1,60	0,038	0,162	0,200	8,0
Настурция	0,23	0,08	0,31	0,013	0,061	0,074	4,2

У растений, служивших в дальнейшем контролем, корни, как обычно, затемнялись черной бумагой. Корни опытных растений освещались. После 10—15 дней освещения в корнях и листьях растений обоих вариантов определяли содержание зеленых и желтых пигментов, а также активность ферментов — цитохромоксидазы, каталазы и пероксидазы.

* В работе принимали участие К. В. Егорова и М. А. Храброва.

Результаты проведенных исследований показали, что в корнях конского боба, подсолнечника и настурции синтез зеленых и желтых пигментов идет различной интенсивностью (табл. 1).

По способности корней к синтезу пигментов эти растения располагаются том же порядке, как и по содержанию пигментов в листьях. Синтез зеленых пигментов идет наиболее интенсивно в корнях конского боба, отличающегося высоким содержанием хлорофиллов в листьях, несколько слабее у подсолнечника; настурция образует в корнях лишь следы хлорофилла.

Максимальное содержание каротиноидов найдено в корнях подсолнечника, т. е. в них, так же как и в листьях подсолнечника, процессы синтеза каротиноидов идут наиболее интенсивно по сравнению с другими изучавшимися нами растениями.

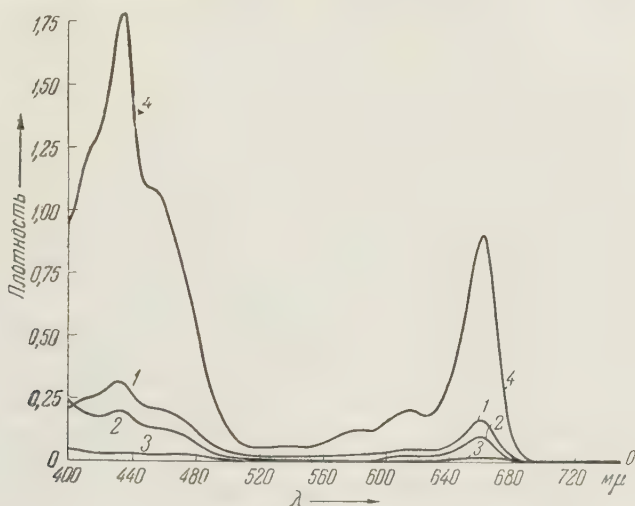


Рис. 1

Таким образом, наблюдается отчетливая корреляция между способностью корневых систем к образованию зеленых и желтых пигментов и особенностями синтеза пигментов в листьях этих же растений. Данные табл. 4 показывают, что подобная корреляция имеет место и у других растений (горох и кукуруза).

Отмеченные различия в накоплении корнями пигментов хорошо видны из рис. 1, на котором изображены спектры поглощения ацетоновой вытяжки пигментов из корней конского боба (1), подсолнечника (2), и настурции (3), снятые на регистрирующем спектрофотометре СФ-2М. Для сравнения дан также спектр поглощения вытяжки из листьев конского боба (4). (Чтобы поместить кривые на одном графике пришлось разбавить вытяжку пигментов из листьев в 8 раз.) Из кривых видно, что корни обладают гораздо меньшей способностью синтезировать пигменты, чем листья. Тем не менее, образующиеся в корнях пигменты полностью подобны пигментам, синтезируемым тканями листа. Кривые поглощения пигментов из освещенных корней конского боба и подсолнечника имеют ясно выраженные максимумы, обычные для пигментов зеленого листа.

Анализ данных разных опытов позволяет отметить некоторые особенности, характеризующие процесс образования пигментов в корнях. В

Таблица 2

Изменение отношения хлорофиллов а/б в корнях по мере накопления пигментов

№ опыта	Конский боб		Горох	
	а + б	а/б	а + б	а/б
1	0,91	0,60	0,64	1,28
2	1,43	1,50	1,22	1,98
3	1,50	2,25	1,50	2,50
4	2,40	3,15	2,24	3,47
5	2,84	3,51		

опытах, где корни конского боба и гороха зеленели слабо, отношение хлорофиллов а/в было очень низким по сравнению с обычным соотношением в листьях, которое близко к 3. В опытах, где образование пигментов было более интенсивным, отношение а/в увеличивалось (табл. 2). По-видимому, на первых этапах зеленения корней образование хлорофиллов а и в идет в них почти с одинаковой скоростью; в дальнейшем синтез хлорофилла а усиливается в большей степени, чем синтез хлорофилла в.

Обращает на себя внимание также тот факт, что по содержанию хлорофиллов корни конского боба, подсолнечника и настурции различаются более резко, чем по содержанию каротиноидов. В то время как сумма хлорофиллов а+в в корнях конского боба в 8 раз, а в корнях подсолнечника в 5 раз больше, чем в корнях настурции, сумма желтых пигментов у подсолнечника в 2,7, а у бобов только в 1,8 раза больше, чем у настурции.

В связи с этим отношение $\frac{a+b}{kr+ks}$ в корнях конского боба и подсолнечника значительно выше, чем в корнях настурции. Особенно высоко это отношение в корнях конского боба, где оно превышало в 2 раза отношение в листьях. Таким образом, из этих данных видно, что характерное для листьев конского боба высокое отношение зеленых пигментов к желтым имеет место также и в корнях этого растения.

Чтобы подойти к выяснению причин неодинаковой способности корней различных растений к синтезу зеленых пигментов проведены определения порфиринсодержащих ферментов — цитохромоксидазы, каталазы и пероксидазы. Полученные в настоящей работе данные полностью подтверждают ранее установленные нами факты о существовании определенной зависимости между способностью ткани к синтезу пигментов и активностью в ней цитохромоксидазы и каталазы (1, 6, 7).

Таблица 3

Активность ферментов в корнях и листьях контрольных растений (с затемненными корнями)

Растение	Каталаза, мл O_2 за 5 мин. на 1 г сыр. веса		Цитохромоксидаза, $\Delta \log$ (восст. цитохр. С)/г-мин	
	листья	корни	листья	корни
Конский боб	152,0	48,0	9,0	5,5
Подсолнечник	128,0	26,5	16,6	3,2
Настурция	102,0	10,0	1,8	1,8

Определения активности ферментов показали, что быстро и интенсивно зеленеющие корни бобовых (конский боб, горох), а также подсолнечника обнаруживают в обоих вариантах (в темноте и на свету) высокую активность цитохромоксидазы и каталазы, в то время как корни настурции и кукурузы, образующие лишь следы хлорофилла, имеют значительно более слабую активность этих ферментов (табл. 3 и 4).

Высокая активность цитохромоксидазы и каталазы является характерным признаком бобовых растений. Так, в затемненных корнях конского боба активность каталазы была в 5 раз, а цитохромоксидазы в 3 раза выше, чем в корнях настурции.

Таблица 4

Содержание пигментов и активность ферментов в корнях и листьях гороха и кукурузы

Растения	Хлорофилл, мг на 100 г сыр. веса						Каталаза, мл O_2 за 5 мин. на 1 г		Пероксидаза, усл. ед.	
	а	в	а+в	а	в	а+в				
	листья			корни			листья	корни	листья	корни
Горох	107,5	39,0	146,5	1,74	0,50	2,24	161,8	29,6	35,9	265,2
Кукуруза	98,6	29,3	127,9	0,14	0,04	0,18	22,7	14,8	79,2	280,9

Возможно, что активность корней в отношении образования зеленых пигментов определяется общей способностью ткани растения к синтезу порфиринов.

При освещении корней активность железопорфириновых ферментов в них снижалась. Существенно отметить, что уменьшение активности каталазы и цитохромоксидазы в корнях при их освещении сопровождалось одновременным снижением активности ферментов и в листьях, несмотря на то, что надземные части в обоих вариантах находились в равных условиях (табл. 5).

Таблица 5

Снижение активности ферментов в корнях и листьях опытных растений при освещении корней (в процентах от активностей в варианте с затемненными корнями)

Растение	Каталаза		Цитохромоксидаза		Пероксидаза	
	корни	листья	корни	листья	корни	листья
Конский боб	62,0	96,7	71,0	56,5	—	—
Подсолнечник	72,0	88,0	85,0	98,5	—	—
Настурция	62,5	91,0	45,0	143,0	—	—
Горох	60,3	94,8	77,6	91,3	87,3	83,9
Кукуруза	61,8	91,0	99,0	85,0	91,7	123,0

Характерно также, что растения, отличающиеся высокой активностью каталазы и цитохромоксидазы в листьях (конский боб, горох, подсолнечник), имели более высокую активность этих ферментов и в корнях (табл. 3 и 4). Причина этого явления требует специального изучения.

Полученные в настоящей работе данные подтверждают правильность положения, выдвинутого нами на основании прежних исследований, что реакции, протекающие в корневых системах, играют существенную роль в процессах биосинтеза пигментов в растительном организме. Они свидетельствуют также о том, что различия во влиянии корневых систем разных растений на синтез пигментов в листьях находятся в соответствии с неодинаковой способностью корней этих растений к синтезу пигментов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Рубин, В. Ф. Германова, ДАН, **107**, № 5 (1956). ² Б. А. Рубин, В. Ф. Германова, Усп. совр. биол., в. 3 (1958). ³ A. Siebert, Beih. Bot. Zbl., **7**, № 2, 185 (1920). ⁴ D. Powell, Ann. Bot., **39**, 503 (1925). ⁵ K. Mothes, K. Ramshorn, L. Engelbrecht, A. Wagner, Naturwiss., № 15, 358 (1956). Б. А. Рубин, И. А. Чернавина, А. В. Михеева, ДАН, **105**, № 5 (1955). Б. А. Рубин, И. А. Чернавина, Л. Ф. Николаева, ДАН, **114**, № 5 (1957).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. Е. ШПИЛЕНЯ

ВЛИЯНИЕ ВНЕКОРНЕВОГО ПИТАНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ
АЛКАЛОИДОВ И ХЛОРОФИЛА В ЛИСТЬЯХ ДУРМАНА

(Представлено академиком А. И. Опариным 14 X 1958)

Внекорневому питанию растений посвящено много исследований. В последнее время появились ценные сводки по данному вопросу в отечественной⁽¹⁾ и иностранной⁽²⁾ литературе, однако работ, относящихся к выяснению влияния внекорневого питания на динамику накопления алкалоидов, крайне мало.

В настоящей работе приводятся данные по изучению влияния внекорневого питания раствором сернокислого аммония на накопление алкалоидов и хлорофилла. При выборе вида подкормки мы исходили из того, что в состав молекулы как алкалоидов, так и хлорофилла входит азот.

Опыты проведены с алкалоидоносным растением сем. Solanaceae — дурманом бесшипным (*Datura inermis* Jacq) в полевых условиях на питомнике лекарственных растений Военно-медицинской академии им. С. М. Кирова в Ленинграде. Для установления динамики накопления алкалоидов и хлорофилла в каждую фазу развития производился сбор листьев верхнего яруса. Собранные листья высушивались в темном сушильном шкафу при 40°. Количественное (суммарное) определение алкалоидов проводилось в соответствии с требованиями VIII Издания Фармакопеи СССР, а хлорофилл — по несколько видоизмененному методу Т. Н. Годнева⁽³⁾ с помощью фотоэлектрорекордметра.

По ходу исследований каждые 10 дней проводилось измерение опытных растений, и перед окончанием вегетации — взвешивание листьев, корней, стеблей и плодов.

Внекорневая подкормка производилась в два срока: в период цветения (5 VIII) и плодоношения (4 IX). Контрольные растения обрызгивались водой.

Были получены некоторые данные о влиянии внекорневого питания на биологию развития *Datura inermis* Jacq. Внекорневое питание сернокислым аммонием задерживает период цветения и вегетации. Так, например, у контрольных растений окончание цветения в 1956 г. отмечено 4 IX, в 1957 г. — 10 IX. Опытные же растения заканчивали цветение в 1956 г. — 11 IX, в 1957 г. — 1 X. Примерно такая же разница отмечалась до окончания вегетации. Что касается роста растений, то, как правило, во всех вариантах опытных растений были на 10—20 см выше контрольных.

Наиболее показательны данные о влиянии внекорневого питания на вес листьев, корней, стеблей и плодов. Как видно из табл. 1, эффективность внекорневой подкормки сказалась прежде всего на увеличении веса листьев: если вес листьев одного контрольного растения в 1957 г. равнялся 43 г, то у растений, получивших внекорневое питание, было при 1% растворе 55 г, при 2% 59 г, и при 3% 52,6 г. Такое увеличение в весе связано с увеличением размеров пластинки листа: в контрольных растениях ширина пластинки листа 11 см, длина 12,7; у опытных растений — ширина 14 см, длина 16 см.

Некоторое снижение веса вегетативных органов при даче 3% раствора сернокислого аммония, по-видимому, связано с пожелтением краев пластинки листа.

Рассмотрим данные по влиянию внекорневого питания на динамику накопления алкалоидов и хлорофилла (табл. 2). Как видно из табл. 2, кроме увеличения содержания алкалоидов, которое обычно падает на период бутонизации (0,42%), содержание их увеличивается под влиянием подкормки. Так, на 8—10 день после внекорневой подкормки (проведенной 5 VIII) содержание алкалоидов увеличилось до 0,4% против 0,37% в контроле. Особенно четко заметно относительное увеличение алкалоидов к концу вегетации (табл. 2).

Анализируя данные по содержанию хлорофилла в листьях *Datura inermis* Jacq, можно отметить, что накопление хлорофилла происходит неравномерно. Кроме увеличения, которое падает на период бутонизации, содержание хлорофилла увеличивается также после обрызгивания листьев раствором сернокислого аммония. Так, через 9 дней после подкормки в контроле содержалось 2,592 мг, а у опытных растений 2,958 мг. Сходные данные

Таблица 1

Влияние внекорневого питания на вес листьев, корней, стеблей и плодов одного растения *Datura inermis* Jacq (среднее из 10 взвешиваний)

	Вариант опыта	Дата взвешивания	Вес (в граммах)			
			листья	корни	стебли	плоды
1956 г.	Подкормка	22 VIII	26,2	13,0	34,8	38,5
	Контроль	22 VIII	20,8	10,6	29,5	34,7
	Подкормка	25 IX	17,0	15,2	36,0	56,0
	Контроль	25 IX	12,0	10,0	30,6	34,0
1957 г.	Подкормка					
	1% раствором	6 IX	55,0	17,2	52,0	35,0
	Подкормка					
	2% раствором	6 IX	59,0	20,7	67,0	48,0
	Подкормка					
	3% раствором	6 IX	52,6	15,6	59,0	35,0
	Контроль	6 IX	43,0	13,0	50,3	33,0

Таблица 2

Влияние внекорневого питания на содержание алкалоидов и хлорофилла в листьях *Datura inermis* Jacq

Исследуемое вещество	Вариант опыта	Время взятия проб						
		26 VI	10 VII	20 VII	14 VIII	22 VIII	19 IX	16 X
		бутонизация	цветение	массовое цветение	плодоношение		созревание	перед окончанием вегетации
Хлорофилл (в мг на 1 г сухого вещества)	Подкормка	3,240	2,528	2,754	2,958	3,264	3,136	1,836
	Контроль	3,240	2,528	2,754	2,592	2,826	2,710	1,500
Алкалоиды (в % к воздушно-сухому весу)	Подкормка	0,420	0,376	0,400	0,410	0,400	0,364	0,211
	Контроль	0,420	0,376	0,400	0,370	0,353	0,243	0,112

получены в опытах 1957 г., причем наиболее эффективной оказалась подкормка 2% раствором. Так, например, на 7 день после подкормки (10 VIII 1957 г.) в листьях контрольных растений было 2,330 мг; при подкормке 1% 2,380 мг, 2% 3,060 мг и 3% 2,200 мг. Следует указать, что листья опытных растений имели более интенсивную зеленую окраску, за исключением случая с 3% подкормкой, где первые 5—7 дней после подкормки отмечалось пожелтение краев пластинки листа.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что внекорневое питание сернокислым аммонием (1—2% раствором) положительно сказывается на развитии алкалоидоносного растения *Datura inermis* Jacq.

Увеличение содержания алкалоидов и хлорофилла при внекорневом питании азотистыми веществами позволяет делать вывод о корреляции этих процессов.

Военно-медицинская академия
им. С. М. Кирова

Поступило
25 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Ф. М а ц к о в, Внекорневое питание растений, 1957. ² D. В о у п т о
Ann. Rev. Plant Physiol., 5 (1954). ³ Т. Н. Г о д н е в, Строение хлорофилла и метод
его количественного определения, 1952.

Ю. И. НИКАНОРОВ

О ПОПУЛЯЦИОННОЙ ПЛОДОВИТОСТИ ЕВРОПЕЙСКОЙ РЯПУШКИ COREGONUS ALBULA (L.) В ОЗЕРАХ ЛАТВИЙСКОЙ ССР

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 2 X 1958)

С. А. Северцов ⁽¹⁾ для сравнения плодовитости отдельных видов животных установил показатель видовой плодовитости. Однако применение этого показателя к рыбам, по заключению В. С. Ивлева ⁽²⁾, не дает правильного представления о видовой плодовитости, так как он не учитывает локально выраженной возрастной неоднородности стада. Для оценки плодовитости отдельной группы рыб (стада, косяка, популяции) или вида в целом В. С. Ивлевым предложен показатель популяционной плодовитости, вычисляемый по формуле:

$$R = \frac{k \sum_{t'}^{t''} pn \cdot \sum_{t'}^{t''} \frac{pf}{f+m}}{100 \sum_{t'}^{t''} pt}, \quad (1)$$

где R — искомый показатель популяционной плодовитости, t — возраст в годах, t' — возраст, при котором наступает половозрелость, t'' — возраст, при котором особи перестают нереститься или максимальный возраст рыб в данной популяции, p — относительная величина данной возрастной группы, выраженная в процентах от суммы половозрелых особей, n — абсолютная плодовитость одной самки данного возраста, f — число самок в средней пробе, m — число самцов в средней пробе, k — число икрометаний в течение года.

Проведенное по формуле (1) вычисление популяционной плодовитости ряпушки для ряда озер дало следующие результаты:

Озеро	Годы	Индивидуальная плодовитость	Популяционная плодовитость
Свента	1953	4030	886
Свента	1956	4360	655
Нерза	1957	12190	1194
Сивер	1957	6630	843
Дридза	1956	11700	945
Разна	1956	10700	1264

Наибольшую индивидуальную плодовитость имеет ряпушка оз. Нерза, но популяционная плодовитость ее ниже, чем у ряпушки оз. Разна. Еще ниже популяционная плодовитость ряпушки из оз. Дридза, хотя индивидуальная плодовитость у нее также выше, чем у ряпушки из оз. Разна. Это говорит о том, что ряпушка озер Разна и Нерза обладает более высокой восстановительной способностью стада.

Популяционная плодовитость ряпушки оз. Свента в 1953 г. была больше, чем в 1956 г., что было вызвано различием в возрастном составе стада: в 1953 г. двухлетки в оз. Свента составляли 56,6%, а в 1956 г. только 3,3%.

Следовательно, чем раньше наступает половозрелость и чем больший процент составляют младшие половозрелые возрастные группы, тем выше популяционная плодовитость, тем выше воспроизводительная способность стада.

По Г. В. Никольскому⁽³⁾, плодовитость, являясь приспособительным свойством, обеспечивающим единство организма и его среды, отражает специфику условий водоемов, в которых живут различные популяции. Сравнение плодовитости ряпушки разных озер показывает, что ряпушка оз. Свента гораздо менее плодovита, чем ряпушка озер Нерза, Разна и Дридза. Эти различия в плодовитости разных стад ряпушки связаны с худшими условиями развития икры в оз. Дридза, Нерза и Разна, где икра откладывается на больших глубинах, на песчано-галечных и песчано-илистых грунтах, содержащих большое количество органических веществ.

Икра ряпушки оз. Свента откладывается на более мелких местах, заросших водной растительностью. Этим обеспечивается, во-первых, более благоприятный кислородный режим для развития икры, а, во-вторых, икра, отложенная на растительность, лучше защищена от выедания. К сказанному следует добавить, что ряпушка озер Нерза и Разна, которая имеет наибольшую популяционную плодовитость, обладает наиболее мелкой икрой и наиболее интенсивной каротиноидной окраской по сравнению с икрой ряпушки из озер Свента, Дридза, Сивер, что также представляет приспособление к инкубации в худших кислородных условиях. Численность ряпушки в оз. Разна, и особенно в оз. Нерза, по сравнению с другими озерами выше. К сожалению, не представляется возможным сравнить популяционную плодовитость ряпушки латвийских озер с ряпушкой из других районов, так как в литературе не имеется всех данных, необходимых для вычисления популяционной плодовитости: часто приводятся данные по плодовитости разных возрастных групп, но отсутствуют данные по их половому составу или имеются данные по половому и возрастному составу, но нет данных по плодовитости с учетом возраста.

Установленные отличия в популяционной плодовитости разных стад ряпушки можно рассматривать как одну из форм проявления ее внутривидовой биологической неоднородности в зависимости от разных условий обитания.

Государственный научно-исследовательский
институт озерного и речного рыбного хозяйства

Поступило
22 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Северцов, Динамика населения и приспособительная эволюция животных, Изд. АН СССР, 1941. ² В. С. Ивлеев, Тр. Латв. отд. ВНИРО, в. 1 (1953). ³ Г. В. Никольский, Очерки по общим вопросам ихтиологии, 1953.

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

Н. В. КОКШАЙСКИЙ

О НЕКОТОРЫХ СВЯЗАННЫХ С ПОЛЕТОМ РАЗЛИЧИЯХ
МЕЖДУ КОЛПИЦЕЙ (PLATALEA LEUCORODIA L.)
И КАРАВАЙКОЙ (PLEGADIS FALCINELLUS L.)

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 5 IX 1958)

Птица, летающая активным полетом и не использующая энергии перемещений воздушных масс, так же как и самолет, может держаться в воздухе лишь в том случае, если она обладает скоростью, не меньшей некоторого определенного минимума. Это минимальное значение необходимой для осуществления полета скорости не остается постоянным при возрастании величины птицы или самолета, а увеличивается пропорционально квадратному корню из какого-либо их линейного размера (\sqrt{L} , где L — выбранный линейный размер, например, длина корпуса птицы) — конечно, если при этом не нарушается принцип геометрического подобия. Существенные различия в механике полета птицы и самолета в данном случае роли не играют^(*).

Отсюда следует, что чем крупнее птица, тем труднее для нее полет, тем больших затрат энергии он требует. Действительно, для поддержания установившегося полета птица должна совершать в единицу времени работу, пропорциональную произведению создаваемой аэродинамической силы на скорость. Аэродинамическая сила, в свою очередь, пропорциональна площади крыльев, или L^2 , и квадрату скорости, или L (см. выше). Следовательно, при увеличении размеров птицы аэродинамическая сила возрастает как L^3 , а работа, которая должна быть произведена в единицу времени, — как $L^3\sqrt{L}$. Между тем, работа, которая может быть произведена птицей, возрастает примерно как масса ее мускулатуры, т. е. лишь как L^3 . Следовательно, если размеры птицы увеличиваются при строгом соблюдении принципа подобия, то работа, которую она сможет производить, будет возрастать медленнее, чем работа, которая должна быть произведена для поддержания установившегося полета. Для выхода из создавшегося противоречия необходимо, чтобы масса летательной мускулатуры возрастала при увеличении размеров птицы быстрее, чем того требует принцип подобия.

Справедливость чисто физической стороны этих расчетов не может вызывать никаких сомнений^(4,8). Поэтому при анализе групп родственных птиц, сходных по общему типу строения и конструктивным особенностям, следовательно, в известной степени отвечающих требованиям принципа подобия, следует ожидать, что у крупных форм летательная мускулатура окажется гораздо сильнее развитой, чем у мелких.

В действительности, однако, это не совсем так, и группы птиц, в пределах которых выполняются указанные соотношения, встречаются далеко не часто. Это и понятно: полет птиц как явление биологическое гораздо сложнее и многообразнее той очень упрощенной схемы, которая легко может быть анализирована с помощью простейших аэродинамических соображений.

Один из способов, которым птицы эволюционно смогли преодолеть необходимость непомерного возрастания работы, затрачиваемой на полет

при увеличении их размеров,— переход к парению, т. е. к полету за счет использования внешних источников энергии (^{1,8}). Другой путь — все большее приспособление к иным способам передвижения и одновременное все меньшее использование летательного аппарата, вплоть до полной потери способности к полету (¹).

Но все же существует немало групп птиц, практически совершенно неприлегающих к пассивным формам полета и не приспособленных к каким-либо иным способам передвижения в ущерб летным способностям. Тем не менее, у более крупных представителей этих групп зачастую не только не наблюдается гипертрофического развития летательного аппарата, но, наоборот, он оказывается у них относительно слабее развитым, чем у форм меньших размеров, входящих в те же группы.

В качестве примера соотношений такого рода можно рассмотреть двух представителей сем. *Threskiornithidae* (отряд *Ciconiiformes*) нашей фауны: колпицу (*Platalea leucorodia* L.) и каравайку (*Plegadis falcinellus* L.). Промысловой, по современным воззрениям, филогенетической близости эти птицы характеризуются достаточно сходными чертами морфологии летательного аппарата и одинаковым типом полета; по качественным особенностям строения крыла они гораздо ближе между собой, чем, например, по устройству клювов. Разница в размерах между этими двумя видами значительна. Колпица примерно в полтора раза крупнее и в три раза тяжелее каравайки. Однако летательный аппарат развит у нее относительно слабее, чем у каравайки, как это видно из сравнения соответствующих морфологических показателей обоих видов, приводимых в табл. 1.

Таблица 1

Вид	Длина корпуса, мм	Вес, г	Размах крыльев Дл. корпуса	Дл. кисти Дл. корпуса	Дл. предплечья Дл. корпуса	Дл. плеча Дл. корпуса	Относит. площадь крыльев	Крыловая нагрузка, г/см ²	Вес <i>M. pectoralis</i> , % к весу тела	Вес <i>M. supracoracoideus</i> , % к весу тела
Колпица (<i>Platalea leucorodia</i>)	212	1800	6,7	1,83	0,78	0,66	5,04	0,78	8,87	0,80
Каравайка (<i>Plegadis falcinellus</i>)	133	600	7,3	2,12	0,84	0,68	7,12	0,48	9,05	1,08

Примечание. Приводимые показатели представляют собой средние величины, полученные при обработке взрослых птиц, добытых в различные сезоны. Длина корпуса измерялась от передней точки кораконда до основания хвоста, вес птиц во всех случаях брался без веса содержимого желудка, а площадь крыла— вместе с плечевыми перьями. Нагрузка вычислена как отношение веса к удвоенной площади крыла, а относительная площадь крыльев— как отношение удвоенной площади крыла к квадрату длины корпуса. Для вычисления веса мускулов в процентах к весу тела бралась мускулатура только одной стороны.

Обращает на себя внимание тот факт, что у меньшей по величине каравайки, полет которой, следовательно, требует относительно более низких затрат энергии в единицу времени, важнейшие летательные мускулы развиты не только не слабее, но даже несколько сильнее, чем у колпицы, особенно поднимающий крыло *m. supracoracoideus*. Относительно больше каравайки и площадь крыла, а все его элементы, и в особенности кисть относительно сильнее развиты.

Но несмотря на указанные различия, конечно, никак нельзя сказать, что сам по себе полет играет в жизни колпицы менее важную роль, чем в жизни каравайки. Это было бы неправильно уже потому, что колпица не обладает никакими существенными преимуществами перед каравайкой

отношении других способов локомоции. Естественно, возникает вопрос о тех морфо-экологических предпосылках, которые определяют неожиданные на первый взгляд соотношения в степени развития летательного аппарата у этих двух видов.

Уже разное устройство клювов у каравайки и колпицы,— признак, по которому эти птицы отличаются друг от друга особенно резко,— свидетельствует о том, что между ними существуют значительные экологические различия, в первую очередь в способе добывания пищи.

Уплощенный расширяющийся к вершине клюв колпицы прекрасно приспособлен для захватывания различных мелких водных организмов, которые и составляют ее основной корм. Так, например, проведенные в Голландии наблюдения показали, что колпицы кормились преимущественно мелкими ракообразными, добывая их на мелководьях Зейдер-Зее (7). Большое значение в кормовом режиме этого вида в других частях ареала имеют водные насекомые и их личинки, в том числе личинки комаров (2). Крупные и не столь массовые объекты, по-видимому, принадлежат уже к категории более случайных кормов. При этом необходимо также учитывать, что зачастую в данных по питанию колпицы роль мелких объектов оказывается сильно преуменьшенной, так как они перевариваются гораздо быстрее, чем крупные, нередко второстепенные по значимости компоненты пищи, и поэтому не могут быть учтены надлежащим образом при обычном способе изучения питания по вскрытиям желудков. Наблюдения за кормящимися колпицами, которые равномерными движениями клюва «прокашивают» значительные участки мелководий, показывают, что специальных поисков отдельных кормовых объектов птицы не предпринимают. Корм отбирается из воды и ила при методичном обследовании места кормежки; птица как бы «пасется» на подходящих местах, что, несмотря на существенные различия в деталях, представляет известную аналогию, например, со способом добывания пищи у фламинго. Определенные, очевидно наиболее благоприятные для кормежки, участки посещаются колпицами весьма регулярно, а в гнездовое время они подолгу задерживаются в таких местах, проводя на сравнительно ограниченной площади дни и даже недели. Подобное использование кормовых территорий характерно и для других видов колпик в различных пунктах ареала группы, как это, например, показывают наблюдения Шарлэнда над *Platalea regia* в Тасмании (6).

Иные черты характеризуют способ добывания пищи и особенности использования кормовых территорий у каравайки. Узкий длинный и загнутый клюв этой птицы совершенно очевидно не приспособлен к добыванию мелких объектов, легко доступных для колпицы. И действительно, имеющиеся данные показывают, что основу питания каравайки составляют более крупные организмы, которые не бывают сконцентрированы в таких количествах, как те, которыми питается колпица. В поисках более разреженного встречающегося корма каравайка вынуждена обследовать значительные территории, тем более, что в соответствии с устройством клюва, пищевые объекты всегда добываются, так сказать, поштучно. При этом птицам не только приходится часто перелетать с одного места на другое, т. е. больше времени проводить на крыльях, но и чаще совершать посадки и взлеты, а последние, как известно, требуют особенно большой затраты энергии. Высокая подвижность при добывании пищи свойственна этому виду во всех частях его ареала, например, в Австралии (5), и, следовательно, не может вызываться лишь какими-то особыми местными условиями.

Таким образом, способ добывания пищи, характерный для каравайки, требует большой подвижности и определяет, в конечном счете, высокое развитие ее летательного аппарата, хотя полет этого вида и требует в единицу времени меньших затрат энергии, чем полет более крупной колпицы. Колпица, в соответствии со своим сравнительно пассивным способом добывания пищи, летает гораздо меньше каравайки, чем и объясняется относительно более слабое развитие ее летательного аппарата.

При анализе физической стороны полета подобные различия между отдельными видами неизбежно выпадают из поля зрения, так как они проявляются не в плоскости некоторого условного момента, которым по необходимости ограничивается рассмотрение полета как чисто физического феномена, а во времени. Невозможность же учета этих существенных различий при анализе одного лишь аэродинамического аспекта полета различных птиц приводит к противоречиям. Это еще раз показывает, что при исследовании полета птиц необходимо учитывать как аэродинамическую сторону явления, так и чисто биологическую (³), поскольку полет разных видов, подчиненный одним и тем же законам аэродинамики, удовлетворяет неодинаковым биологическим требованиям этих видов.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
29 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Г л а д к о в, Биологические основы полета птиц, М., 1949. ² Е. П. С п а н - г е н б е р г, Отряд голенастые птицы, Птицы Сов. Союза, 2, М., 1951. ³ Г. С. Ш е - с т а к о в а, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова, АН СССР, в. 9, 3 (1953). ⁴ H e l m h o l t z, Monatsber. d. kön. Preuss. Akad. d. Wiss. zu Berlin a. d. Jahre 1873, S. 501 (1874). ⁵ V. T. L o w e, Emu, 57, 5, 347 (1957). ⁶ M. S h a r l a n d, Emu, 57, 4, 234 (1957). ⁷ J a c. P. T h i j s s e, Proc. 7th Intern. Ornith. Congr., 1931, p. 100. ⁸ D. W. T h o m p s o n, On Growth and Form, Cambridge, 1942.

И. С. НИКОЛЬСКАЯ

ОБЪЕМ КРОВИ И ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО ГЕМОГЛОБИНА У КАРАКУЛЬСКИХ ЯГНЯТ

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 13 X 1958)

При изучении морфо-физиологических особенностей различных пород сельскохозяйственных животных большое внимание уделяется крови, как утренней среде организма, осуществляющей связь между различными системами органов и принимающей важнейшее участие в обеспечении организма кислородом. Особенно много работ посвящено изучению изменений красной крови сельскохозяйственных животных с возрастом (^{1-5, 15} и др.).

Однако, как неоднократно отмечалось (⁶⁻⁹), почти все эти исследования, давая более или менее удовлетворительную характеристику «капли крови», совершенно не учитывают того обстоятельства, что объем крови в организме может существенно меняться в течение индивидуального развития животных и не всегда соответственно изменению веса тела (^{16-18, 7, 8}). Поэтому при оценке дыхательной функции крови важно характеризовать ее наиболее полно, с учетом объема циркулирующей крови и общего количества гемоглобина в организме.

В задачу наших исследований входило изучение возрастных особенностей крови каракульских ягнят от рождения до 6—7-месячного возраста с учетом объема циркулирующей крови. Работа производилась в совхозе «Капчигай» УзССР в 1954 г., исключительно благоприятном для овец как в кормовом, так и в климатическом отношениях. Отбор ягнят производился при рождении по методу «раннего определения жизнестойкости» (¹⁰). Из 17 новорожденных находилось 7 черных, 10 серых и 14 альбиноидных каракульских ягнят. Альбиноиды были включены в подопытную группу с целью выяснения дискуссионного вопроса о наличии анемии у этих ягнят (¹¹⁻¹⁵). В 2-месячном возрасте у альбиноидов уже начали проявляться первые внешние признаки заболевания — апатичность, характерная полая поза. К 6—7-месячному возрасту тимпанито-завал развился у половины обследованных нами ягнят-альбиноидов. У остальных альбиноидов развитие заболевания затянулось — они были истощенными, вялыми, одышечными, без тимпанито-завала и без язв в слизистой сычуга.

Для характеристики «капли крови» у каракульских ягнят мы производили определение концентрации гемоглобина в крови (в грамм-процентах), относительного объема эритроцитов по гематокриту и среднечелочечной концентрации гемоглобина в эритроцитах (в процентах). Определение гемоглобина крови производилось гемометром Цейсса. Объем плазмы определялся с помощью витального красителя трипанового синего и затем по относительному объему эритроцитов рассчитывалось общее количество крови и циркулирующих эритроцитов. На основании данных по объему крови и по содержанию гемоглобина в 100 мл крови можно было рассчитать общую массу гемоглобина в организме и количество гемоглобина в граммах, приходящееся на килограмм веса тела (обеспеченность организма гемоглобином).

Данные по крови каракульских ягнят от рождения до 6—7-месячного возраста
(Ак-Капчигай, 1954 г.)

Группа ягнят	Живой вес, кг	Относит. объем эритроц. по гематокр., %	Гемоглобин крови, г-%	Среднеклет. конц. гемогл. в эритроц., %	Объем крови, мл	Объем плаз- мы, мл	Объем эрит- роц., мл	Отношение веса крови к весу тела, %	Гемогл. в ор- ганизме, г	Гемогл. на 1 кг веса тела, г	Число живот- ных
Новорожденные											
Черные	4,2	40,0	14,7	36,9	619	372	247	14,9	85,3	21,5	
Серые	4,3	39,0	14,3	36,2	734	441	293	17,7	106,0	24,5	
Альбиноиды	4,4	38,0	13,5	35,0	719	442	273	16,4	92,5	21,5	1
5—6-дневные											
Черные	6,4	30,5	11,6	37,8	533	371	162	8,8	61,5	9,6	
Серые	5,8	32,5	12,5	38,4	472	318	154	8,5	58,9	10,1	1
Альбиноиды	6,0	32,0	12,4	39,1	484	330	151	8,4	59,8	9,9	1
2-месячные											
Черные	17,9	35,0	13,2	37,6	1548	1003	544	9,0	205,0	11,5	
Серые	16,7	35,5	13,2	37,3	1332	852	480	8,4	177,0	10,6	
Альбиноиды	16,3	35,0	13,2	37,5	1497	960	537	9,5	199,0	12,0	1
6—7-месячные											
Черные	28,8	31,0	12,2	40,6	1840	1290	549	6,7	222,0	7,9	
Серые	28,5	33,0	13,2	40,6	1641	1099	541	6,0	218,0	7,7	
Альбиноиды*	25,0	31,0	12,6	40,7	1433	990	443	6,0	181,0	7,3	1
Альбиноиды**	21,6	32,5	13,4	41,0	1671	1130	541	8,2	221,0	10,4	
Взрослые											
Серые	51,3	30,4	10,9	35,8	3680	2470	1210	7,0	399,0	7,6	15

* Альбиноиды в начальной стадии заболевания, без тимпанито-завала.

** Альбиноиды с тимпанито-завалом, с язвами в слизистой сычуга.

Полученные нами данные приведены в табл. 1. При рассмотрении показателей, характеризующих «каплю крови», можно отметить лишь общую закономерность, на которую указывают и другие исследователи — наличие некоторых изменений этих величин с возрастом. Так, относительный объем эритроцитов по гематокриту и концентрация гемоглобина в крови являются наиболее высокими у новорожденных ягнят. К 5—6-дневному возрасту эти показатели снижаются, а затем к 2-месячному возрасту опять несколько повышаются. Следует отметить, что у черных, серых и альбиноидных ягнят эти изменения носят один и тот же характер. Среднеклеточная концентрация гемоглобина в эритроцитах изменяется еще в меньшей степени у всех групп ягнят до 6—7-месячного возраста. У ягнят 6—7-месячного возраста она оказывается наиболее высокой и составляет около 40%. Альбиноиды и по этому показателю ничем не отличаются от черных и серых ягнят. Из этих данных видно, что нет оснований говорить, как это делают некоторые авторы (^{11,12}), о развивающейся гипохромной анемии даже у альбиноидов, находящихся в очень тяжелом состоянии, накануне гибели. Однако можно было бы допустить, что у альбиноидов развивается анемия за счет снижения общей массы циркулирующих электролитов или общего количества гемоглобина, но она маскируется сгущением крови. В этом отношении представлялось важным исследовать у альбиноидных ягнят объем крови, общее количество циркулирующих эритроцитов и гемоглобина.

Кроме того, особый интерес представляли исследования объема крови новорожденных ягнят. Дело в том, что условия развития в постэмбриональном периоде по сравнению со внутриутробным столь различны, а изменения в целом ряде систем органов настолько существенны, что такие незначительные колебания, которые наблюдались нами при анализе «капли крови», безусловно, не отражают полностью тех преобразований, которые имеют место в периферической крови. Это подтверждается данными, полученными нами при определении объема крови, общего количества гемоглобина и содержания гемоглобина на 1 кг веса тела у ягнят. Так, новорожденные каракульские ягнята имеют очень высокие величины объема крови. По отношению к весу тела объем крови составляет у разных групп в среднем от 4,9 до 17,7%. Обеспеченность организма гемоглобином, т. е. количество гемоглобина, приходящегося на 1 кг веса тела, составляет в среднем до 14,5 г, — это в 2,5—3,0 раза больше, чем у взрослой овцы и значительно больше, чем у обследованных нами новорожденных меринсовых ягнят⁽⁹⁾. К 5—6-дневному возрасту происходит уменьшение объема циркулирующей крови, главным образом за счет уменьшения количества циркулирующих эритроцитов. Таким образом, в течение 5 дней после рождения разрушается значительная часть (до 40%) имеющихся эритроцитов. Количество гемоглобина, приходящегося на 1 кг веса тела, в течение 5 дней уменьшается почти на 40—50%, но тем не менее остается еще довольно высоким — выше, чем у взрослых овец. К 2-месячному возрасту абсолютное количество крови у всех ягнят увеличивается, но одновременно возрастает также и вес ягнят, так что по отношению к весу тела эти величины остаются на том же уровне, что и у 5-дневных ягнят.

В 6—7-месячном возрасте как объем крови, так и количество циркулирующих эритроцитов мало изменяется по сравнению с 2-месячными, а вес тела возрастает на 10—12 кг. Это приводит к тому, что количество крови по отношению к весу тела у всех ягнят снижается по сравнению с 2-месячным возрастом и составляет около 6—7%. Интересно отметить, что у альбиноидов без тимпанито-завала общее количество крови и эритроцитов даже несколько снижено по сравнению с другими ягнятами. Иную картину представляют собой альбиноиды, находящиеся в очень тяжелом состоянии, с тимпанито-завалом, с язвами в слизистой сычуга. У них, несмотря на резкое снижение веса тела, общее количество крови и общее количество эритроцитов находятся на том же уровне, что у черных и серых ягнят. По отношению к весу тела объем крови у них на 30% выше, чем у здоровых ягнят. По содержанию гемоглобина на 1 кг веса тела альбиноиды, находящиеся в наиболее тяжелом состоянии, особенно резко выделяются из всех обследованных ягнят 6—7-месячного возраста. Количество гемоглобина на 1 кг веса тела составляет у них 10,4 г; если же вычесть вес содержимого желудка (которое в отдельных случаях может составлять до 40% веса тела у альбиноидов с тимпанито-завалом), то количество гемоглобина составит около 4,0 г.

Таким образом, в данном случае можно считать установленным, что у альбиноидов, находящихся в очень тяжелом состоянии — крайне истощенных, с язвами в слизистой сычуга и тимпанито-завалом, — в год, благоприятный в климатическом и кормовом отношениях, анемия отсутствует. Мы полагаем, что поддержание массы крови у альбиноидов на высоком уровне при одновременном значительном снижении абсолютного и относительного веса многих других систем органов (мускулатура, печень, селезенка и др.), возможно, является компенсаторным и, по-видимому, связано с сердечной недостаточностью и вызванным ею гипоксическим состоянием тканей. Некоторое снижение количества циркулирующих эритроцитов и общего количества гемоглобина у альбиноидов, находящихся в начальной стадии заболевания, по-видимому, можно рассматривать как первую, эритроидеретическую реакцию аппарата кроветворения⁽²²⁾ в ответ на гипоксическое состояние тканей.

Таким образом, изучение периферической крови показало, что объем крови и обеспеченность организма гемоглобином претерпевают существенные изменения в течение индивидуального развития каракульских ягнят. Попытки некоторых исследователей оценивать интенсивность окислительных процессов в организме животных без учета общего количества крови, например только по «эритроцитарно-весовому коэффициенту» (19) или по функциональной возможности эритроцитов (20, 21) и др.), оказываются в известной степени односторонними. Более полное изучение периферической крови, с учетом ее общего количества, оказывается целесообразным и при изучении некоторых патологических состояний у животных.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
13 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Кудрявцев, М. В. Кудряшов, Тр. Всесоюз. инст. эксп. ветерин. 10, в. 1—3, 55 (1935). ² Х. Ф. Кушнер, Тр. Инст. генетики, № 13, 57 (1940).
- ³ Б. А. Алиев, ДАН, 58, № 3, 477 (1947). ⁴ А. Л. Падучева, Каракулеводство и звероводство, № 2 (1954). ⁵ Р. П. Мухтаров, ДАН УзССР, № 3, 51 (1955).
- ⁶ П. А. Коржуев, Усп. совр. биол., 33, в. 3, 391 (1952). ⁷ П. А. Коржуев, Тр. сессии АН ТуркмССР, 1954. ⁸ П. А. Коржуев, И. С. Никольская, Л. И. Радзинская, Журн. общ. биол., 18, № 2, 121 (1957). ⁹ П. А. Коржуев, И. С. Никольская, Л. И. Радзинская, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 23 (1959).
- ¹⁰ Н. С. Гигинейшвили, Серые каракульские овцы, М., 1954. ¹¹ В. В. Волков, М. В. Нехотяев, Тр. Узб. сельскохозяйств. инст. им. Куйбышева, 7 (1949). ¹² Э. Д. Мухамедова, Каракулеводство и звероводство, № 1, 50 (1956).
- ¹³ К. А. Кулаков, Тр. Узб. научно-иссл. ветерин. станции, в. 9, 77 (1938). ¹⁴ В. Н. Никитин, Н. А. Твердун, и др., Журн. общ. биол., 11, № 5, 336 (1950).
- ¹⁵ П. А. Коржуев, И. С. Никольская, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова, АН СССР, в. 7, 91 (1952). ¹⁶ J. Vargcroft, T. Gotsev, J. Physiol., 90, 27 (1937). ¹⁷ T. Gotsev, J. Physiol., 94, 539 (1939).
- ¹⁸ J. Vargcroft, Research on Pre-Natal Life, Oxford, 1946. ¹⁹ И. П. Мищенко, Изв. отд. естеств. наук АН ТаджССР, в. 9, 89 (1955). ²⁰ K. Götze, Zs. f. Konstitutionslehre, 9, 217 (1923). ²¹ В. Н. Мартынова, Изв. АН ТаджССР, отд. ест. наук, № 2, 61 (1953).
- ²² Я. Г. Ужанский, Усп. совр. биол., 22, в. 1 (1946).

ФИЗИОЛОГИЯ

А. И. РОЙТБАК и Ц. М. ДЕДАБРИШВИЛИ

О МЕХАНИЗМЕ «АКТИВНОГО ОТДЫХА» (ФЕНОМЕНА СЕЧЕНОВА)

(Представлено академиком И. С. Бериташвили 6 XII 1957)

Сеченов открыл, что простой отдых оказывается менее эффективным в отношении восстановления работоспособности руки, утомленной непрерывной деятельностью, чем отдых такой же продолжительности, связанный с работой другой руки (так называемый «активный отдых»), во время которого, как он предполагал, нервные центры заряжаются энергией⁽¹⁶⁾. С тех пор было опубликовано большое число работ, посвященных изучению этого феномена^(5, 10), и предложено несколько гипотез для его объяснения. Ряд теоретических построений основан на предположении, что во время «активного отдыха» в корковом центре работавшей до отказа руки развивается или углубляется торможение^(4, 6, 9, 10). В других гипотезах предполагается, что во время «активного отдыха» этот центр растормаживается^(7, 8) или в нем повышается возбудимость наряду с общим повышением возбудимости коры больших полушарий^(1, 3, 11). Целью данного исследования было выяснить механизм сеченовского феномена на основании анализа биоэлектрических реакций коры больших полушарий.

Воспроизводился исходный опыт Сеченова с параллельной регистрацией работы и электроэнцефалограммы (ЭЭГ). Биопотенциалы отводились от левого полушария посредством электродов, покрытых пастой и приклеенных к коже. Одновременно регистрировались альфа-ритм (α -ритм) от теменно-затылочной области и «роландический ритм» (R-ритм) от центральной области⁽¹⁹⁾. Все опыты производились в темноте и (или) при закрытых глазах — условие опыта, продиктованное спецификой нашего исследования. Нагрузка и частота движений были средними (ок. 1,75 кг; ок. 55 движений в 1 мин.). О начале работы правой руки сигнализировало кратковременное прерывание звука, служащего для звукомаскировки.

Изменения ЭЭГ при работе (правой руки) на левом эргографе (рис. 1). В начале работы возникла депрессия α -ритма и R-ритма (Б, Д), но в ходе работы, рано или поздно, в теменно-затылочной и в центральной областях возникал свойственный им ритм электрических колебаний. Как правило, α -ритм при этом появлялся значительно раньше R-ритма (Б).

При первых пробах в начале работы возникала глубокая и длительная депрессия α -ритма и R-ритма, период которой по мере тренировки становился все короче. При повторных выполнениях работы в течение одного испытательного дня период начальной депрессии укорачивался. Итак, в связи с повторениями данной работы она в значительной мере утрачивает способность блокировать α -ритм и R-ритм.

В ходе работы амплитуда колебаний α -ритма и R-ритма увеличилась, достигая максимума незадолго до прекращения утомительной работы (Е). Поредко эти ритмы возникали всплесками, частота которых соответствовала частоте сгибания руки (В; ср. ⁽¹²⁾), но часто устанавливался непрерывный ритм в обеих областях коры (Г).

Обычно считалось, что α -ритм регистрируется только при полном покое; однако полученный нами факт не был для нас неожиданным, так как по-

добное явление наблюдалось уже при работе на велоэргометре (^{14,15}). Это явление парадоксального усиления α -ритма (и R-ритма) во время работы тем более показательным, что, как известно, в покое при длительном закрытии глаз α -ритм постепенно ослабевает и даже исчезает (²). С другой стороны, тезис Гасто (¹⁹) о том, что мышечное напряжение вызывает блокаду R-ритма, нуждается в коррективах: это, как мы видели, имеет место только в начале работы.

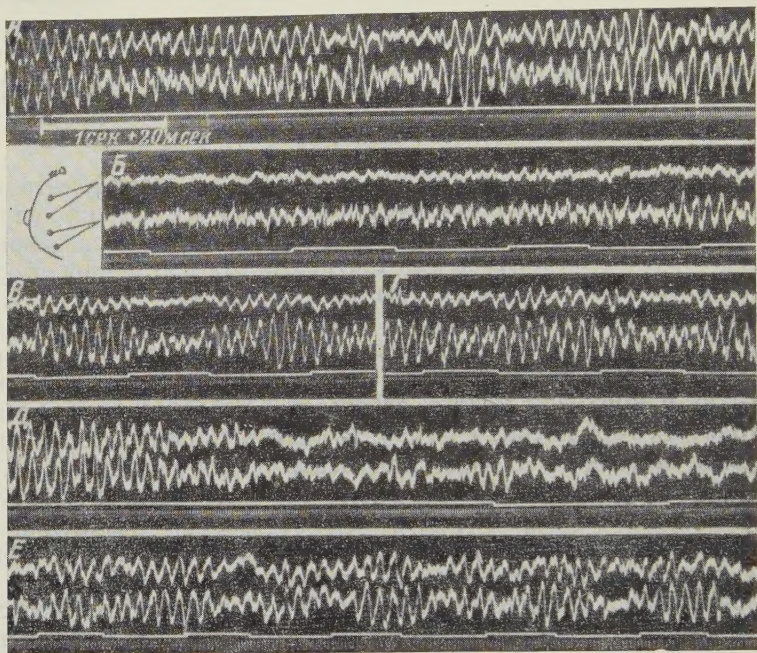


Рис. 1. Изменения ЭЭГ под влиянием работы на плечевом эргографе. Регистрируется «роландический» ритм (верхние кривые) и альфа-ритм (нижние кривые) от левого полушария; расположение электродов показано на схеме. Расстояние между электродами по 4 см. А—ЭЭГ перед началом работы правой руки; Б—ЭЭГ в начале работы; В—после 24 движений; Г—после 37 движений; Д—тот же испытуемый в другой опытный день; ЭЭГ перед работой и ее изменения под влиянием сигнала (стрелка) о начале работы и первых движений; Е—ЭЭГ после 60 движений перед прекращением работы до отказа; опускание сигнальной линии—сгибание руки. Потенциалы усиливались усилителями переменного тока и регистрировались шлейфным осциллографом МПО-2

Итак, в ходе ритмической работы, выполняемой в среднем темпе, в корковых полшариях, в частности в двигательном анализаторе, происходит прогрессивное усиление медленной электрической активности, достигающее максимальной интенсивности перед прекращением работы. В настоящее время имеется целый ряд фактов, свидетельствующих о том, что усиление медленной электрической активности в ЭЭГ является выражением процесса коркового торможения (^{19,20}). Таким образом, полученные нами данные ЭЭГ свидетельствуют в пользу точки зрения, согласно которой причиной прекращения ритмической работы является развитие процесса торможения (^{7,10,14}).

ЭЭГ-анализ феномена «активного отдыха» (рис. 2). 1-я утомительная работа правой руки вызвала изменения в ЭЭГ, которые были подробно описаны выше. Простой (пассивный) отдых продолжительностью 20 сек. характеризовался усиленной α -ритмикой и R-ритмикой (Б амплитуда отдельных колебаний превышала часто амплитуду колебаний

тонанной активности до начала работы (ср. А и Б). 2-я работа, следующая после пассивного отдыха, во много раз уступала по величине 1-й работе (м. кимограмму). ЭЭГ-картина во время 2-й работы отличалась тем, что период начальной блокады α -ритма и R-ритма был короче, чем при 1-й работе, или даже отсутствовал.

Во время «активного отдыха», заполненного работой левой руки на лечебном эргографе (см. кимограмму), возникла депрессия α -ритма и R-ритма: как правило, наблюдалось почти полное блокирование R-ритма и ослаб-

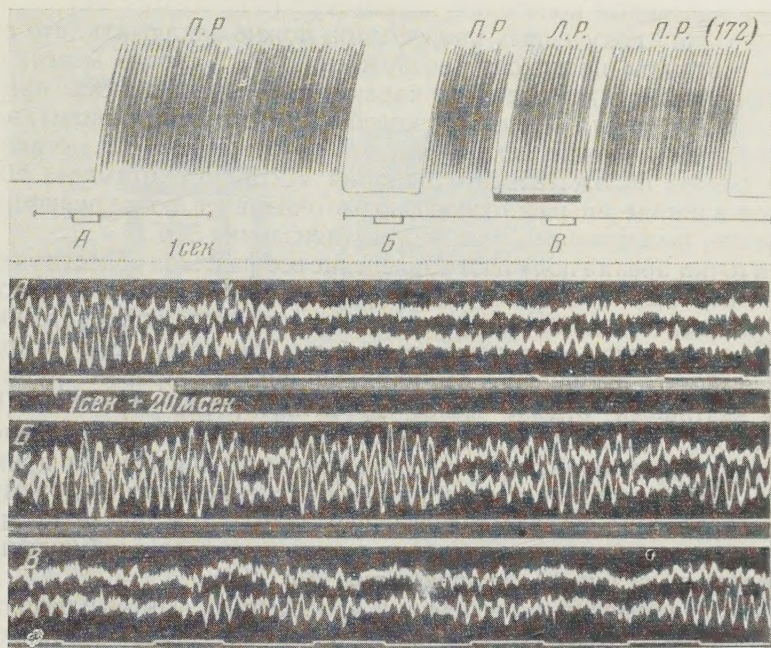


Рис. 2. ЭЭГ при «пассивном» и «активном» отдыхе. Тот же испытуемый. На кимограмме изображен опыт с «активным отдыхом»; верхняя линия — движения правой (п. р.) и левой (л. р.) рук; число в скобках означает степень восстановления работоспособности утомленной правой руки в процентах по сравнению с восстановлением после пассивного отдыха. Момент осциллографической съемки отмечался электрическим путем (горизонтальная линия под эргограммой); моменты А, Б и В взяты для иллюстраций. А — ЭЭГ до начала работы и в начале работы; опускание сигнальной линии — сгибание правой руки; Б — ЭЭГ во время пассивного отдыха; В — ЭЭГ во время активного отдыха; опускание сигнальной линии — сгибание левой руки

ление α -ритма (В); но в первых опытах с «активным отдыхом» наблюдалась полная депрессия и R-ритма и α -ритма. Таким образом, в ЭЭГ во время «активного отдыха» исчезают медленные колебания и доминируют быстрые. Следовавшая после «активного отдыха» 3-я работа значительно превосходила по величине 2-ю. ЭЭГ-картина 3-й работы характеризовалась тем, что начальный период депрессии α -ритма и R-ритма был продолжительнее, чем при 2-й.

В ходе опытов положительный эффект «активного отдыха» прогрессивно слабевал и это ассоциировалось с тем, что работа левой руки стала вызывать все более и более слабую депрессию α -ритма и R-ритма. Но если менялась форма «активного отдыха» (например, если применялось статическое усилие левой руки), то резко усиливалось его положительное влияние.

Повышение работоспособности наблюдалось и в тех случаях, когда интервал между 2-й и 3-й работами заполнялся не работой левой руки, а ветовым раздражением (освещение кабины) или слабым болевым раздра-

жением кожи — раздражениями, вызывавшими реакцию депрессии α -ритма и R-ритма.

Сетевидное образование (F.g.) ствола мозга оказывает общее возбуждающее влияние на кору больших полушарий, которое выражается электрографически в реакции депрессии медленных колебаний и появления быстрых ⁽²¹⁾. F.g. приходит в возбужденное состояние под действием периферических раздражений. При повторных многократных применениях периферического раздражения возбуждающий эффект угасает, оно перестает вызывать депрессию медленных ритмов ⁽²²⁾ и, наоборот, начинает вызывать усиленные медленные колебания потенциала ⁽¹³⁾.

На основании полученных нами фактов можно заключить, что во время «активного отдыха» происходит возбуждение F.g. ствола мозга. Об этом с несомненностью свидетельствуют характерные изменения ЭЭГ при «активном отдыхе»: депрессия медленных колебаний α -ритма и R-ритма, заменяющихся быстрыми. Можно заключить, что возбуждение F.g. ствола мозга лежит в основе положительного влияния «активного отдыха», ибо положительное влияние на работоспособность оказывает любое периферическое раздражение, вызывающее реакцию «активизации» ЭЭГ.

С этой точки зрения получают объяснение все факты из области «активного отдыха». Постепенное ослабление положительного эффекта, о котором говорилось выше, связано с тем, что левая рука в ходе опытов тренируется и угасает активирующее влияние ее работы так же, как в ходе тренировки угасает активирующее влияние работы правой руки. Длительный «активный отдых» менее эффективен, чем короткий ⁽¹⁷⁾, так как при длительном «активном отдыхе» угасает активирующее влияние подобно тому, как угасает ориентировочный рефлекс при длительном применении внешнего раздражения. Находит также объяснение факт положительного влияния адреналина на работоспособность ⁽³⁾: в настоящее время показано, что адреналин при введении в кровь вызывает возбуждение F.g. ствола мозга и реакцию «активизации» ЭЭГ ⁽¹⁸⁾.

Как можно заключить на основании приведенных фактов и рассуждений механизм «активного отдыха» заключается в устранении коркового торможения (развившегося при предшествующей работе) вследствие возбуждения сетевидного образования ствола мозга.

Грузинский научно-исследовательский
институт физической культуры
Тбилиси

Поступило
27 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. С. Бериташвили, XVI научная сессия отд. биол. наук АН ГрузССР. Рефераты докл., Тбилиси, 1955, стр. 3. ² И. Беритов, А. Воробьев, Тр. инст. физиол. им. И. С. Бериташвили, 5, 369 (1943). ³ А. Д. Бернштейн, Работы кафедр физиологии Казахск. инст. физ. культуры, Алма-Ата, 1, 99 (1955). ⁴ Н. К. Верещагин, Теория и практика физ. культ., 16, в. 9, 599 (1953). ⁵ А. Г. Зима, Работы кафедры физиологии Казахск. инст. физ. культ., Алма-Ата, 2, 19 (1957). ⁶ Н. В. Зимкин, А. В. Коробков и др., Физиологические основы физической культуры и спорта, М., 1955. ⁷ И. А. Кулак, Тез. докл. конфер. по вопросам физиологии спорта, Л., 1955, стр. 73. ⁸ М. Е. Маршак, Физкульт. и соц. строит., в. 10, 52 (1932). ⁹ А. С. Мелия, Тез. докл. II Закавказск. съезда физиол., биохим., фармакол., Тбилиси, 1956, стр. 149. ¹⁰ С. П. Нарикашвили, Теория и практика физ. культ., 16, в. 7, 421 (1953). ¹¹ С. П. Нарикашвили, Ш. А. Чахнашвили, Теория и практика физ. культ., 10, в. 7, 317 (1947). ¹² А. И. Ройтбак, Физиол. журн. СССР, 40, № 3, 261 (1954). ¹³ А. И. Ройтбак, Сборн., тр. посвящен. И. С. Бериташвили, Тбилиси, 1956, стр. 242. ¹⁴ А. И. Ройтбак, Б. В. Таварткиладзе, Теория и практика физ. культ., 17, в. 1, 35 (1954). ¹⁵ Г. Т. Сахиулина, Е. А. Мухомедова, Тез. докл. 17 совещ. по проблемам высш. нервн. деят., М.—Л., 1956, стр. 106. ¹⁶ И. М. Сеченов Избр. произв., 2, Изд. АН СССР, 1956, стр. 845. ¹⁷ Ш. А. Чахнашвили, Теория и практика физ. культ., 13, в. 2, 109 (1950). ¹⁸ M. Bonvallet, P. Dell, G. Hiebel, Electroencephalogr. and Clin. Neurophysiol., 9, № 1, 1 (1957). ¹⁹ H. Gastaut, A. Jus et al., Electroencephalogr. and Clin. Neurophysiol., 9, № 1, 1 (1957). ²⁰ F. Morrell, M. H. Ross, Arch. Neurol. Psychiatr., 70, № 5, 611 (1953). ²¹ G. Moruzzi, H. W. Magoun, Electroencephalogr. and Clin. Neurophysiol., 1, № 4, 455 (1959). ²² S. Sharpless, H. Jasper, Brain, 79, Part 4, 655 (1956).